

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-345817

(43)Date of publication of application : 27.12.1993

(51)Int.Cl.

C08G 61/06

C08F 4/69

C08F 32/08

(21)Application number : 04-
252394

(71)Applicant : HERCULES INC

(22)Date of filing : 22.09.1992 (72)Inventor : BELL ANDREW

(30)Priority

Priority
number :

91 764657

Priority
date :

24.09.1991

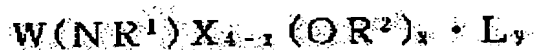
Priority
country :

US

(54) TUNGSTEN-IMIDO CATALYST FOR RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF CYCLOOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ring-opening catalyst comprising a specific tungsten-imido compound and an activator compound, which catalyzes the polymerization of strained ring non-conjugated polycyclic cycloolefins until the level of the residual monomer is lowered.



CONSTITUTION: A catalytic system for ring-opening metathesis polymerization of strained ring non-conjugated polycyclic cycloolefins (especially dicyclopentadiene) which is a catalyst composition comprising (A) the tungsten-imido compound of the formula (wherein x is 0 to 4; y is 0 or 1; R1 and R2 are each 1-8C alkyl, 12-18C phenyl-substituted phenyl, 7-20C phenylalkyl or the like; X is Br or Cl; L is a donor ligand such as diethyl ether, pyridine or the like), (B) an activator (e.g. tri-n-butyltin hydride, tri-octyltin hydride) and, if required, a

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

stabilizer and a rate controlling agent. This catalyst composition is used in an amount which enables the ratio of cycloolefin to A to be from 500:1 to 15,000:1 and the ratio of A to B to be from 1:1 to 1:8 on a molar basis.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1998

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision
of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number] 3113091

[Date of registration] 22.09.2000

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the catalyst constituent which consists of the tungsten compound and activator for the polymerization of the ring disconjugation polycyclic type cycloolefin monomer which received at least one strain A tungsten compound is a formula. $W(NR_1)_4-x(OR_2)_x-L_y$ It is a tungsten-imide compound. 1, 2, 3, 4; $y=0$ or 1; R_1 , and R_2 among [$x=0$] a formula Alkyl, In phenyl, phenyl permutation phenyl, and a phenyl alkyl list, alkyl, Are chosen out of the halogenation derivative of phenyl, phenyl permutation phenyl, and a phenyl alkyl group, and; $X=Br$, or Cl and L are a donor ligand, and, in the; aforementioned alkyl group, the; aforementioned phenyl permutation phenyl group contains the carbon atom of 12-18 including 1-8 carbon atoms. And said phenyl alkyl group is a catalyst constituent characterized by including the carbon atom of 7-20.

[Claim 2] Furthermore, the catalyst constituent according to claim 1 characterized by choosing a donor ligand from diethylether, ethylene glycol wood ether, triethylene glycol wood ether, 2-methoxy ethyl ether, tetraethylene glycol wood ether, a tetrahydrofuran, an acetonitrile, a benzonitrile, a pyridine, pyrazine, and quinuclidine.

[Claim 3] Furthermore, claim 1 characterized with at least one Lewis base stabilizer compound or the catalyst constituent of two given in any 1 term.

[Claim 4] Furthermore, the catalyst constituent according to claim 3 characterized by choosing a stabilizer from the butyl-ized resultants and those mixture of diethylether, ethylene glycol wood ether, 2-methoxy ethyl ether, triethylene glycol wood ether, tetraethylene glycol wood ether, a benzonitrile, an acetonitrile, a tetrahydrofuran, a mono-phenol, a bisphenol, polyphenol and p-cresol, and a dicyclopentadiene.

[Claim 5] Furthermore, a pyridine, pyrazine, tributyl phosphite, a triethyl phosphine, Tributyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, triphenyl phosphine, Methyl diphenylphosphine, a dimethylphenyl phosphine, triethyl phosphite, Triisopropyl phosphite, an ethyl diphenyl phosphite, triphenyl phosphite, A triisopropyl phosphine, trimethyl phosphite, a tert-butyl phosphine, A diethyl phenyl phosphite and the catalyst constituent of claim 1-4 given in any 1 term characterized by at least one rate modifier chosen from tribenzylphosphine. [Claim 6]

Furthermore, the catalyst constituent of claim 1-5 characterized by an activator being a tert-butyl tin hydride given in any 1 term.

[Claim 7] Furthermore, the catalyst constituent of claim 1-6 characterized by an activator being a trioctyl tin hydride given in any 1 term.

[Claim 8] Furthermore, a tungsten-imide compound is a formula. $W(NPh)(OC_6H_3-2, 6-Cl_2)_2Cl_2$ Catalyst constituent of claim 1-7 characterized by having given in any 1 term.

[Claim 9] Furthermore, a tungsten-imide compound is a formula. $W(NPh)(OC_3(CH_3))_4$ Catalyst constituent of claim 1-8 characterized by having given in any 1 term.

[Claim 10] Use of the catalyst constituent of claim 1-9 for the metathesis polymerization of the ring disconjugation polycyclic type cycloolefin which received at least one strain given in any 1 term.

[Claim 11] Use of the catalyst constituent of claim 1-9 for the metathesis polymerization of the ring disconjugation polycyclic type cycloolefin which received at least one strain characterized by choosing a cycloolefin from the alkylation derivatives and those mixture of the trimer of a dicyclopentadiene and a cyclopentadiene, higher-class cyclopentadiene oligomer, norbornene, norbornadiene, 4-alkylidene norbornene, dimethano hexahydro naphthalene, dimethano octahydronaphthalene, and said cycloolefin given in any 1 term.

[Claim 12] Use of the catalyst constituent of claim 1-9 for the metathesis polymerization of a ring disconjugation [which received at least one strain characterized by a ratio / as opposed to / a ratio / as opposed to a tungsten / of a cycloolefin /-imide compound at mol criteria / is from 500:1 to 15,000:1, and / the activator of a tungsten-imide compound / being from 1:1 to 1:8] polycyclic type cycloolefin given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the catalyst system for the ring opening methathesis of a polycyclic type cycloolefin, especially a dicyclopentadiene.

[0002] It is indicating that a tungsten and a molybdenum imide-alkylidene complex ($M=Mo$ or W), $M(NAr)(CHR)(OR)_2$ [for example,], can use the latest publication as an object for ring breakage metathesis catalytic reaction which generates a linear polymer and polyacetylene as a result. $M(NAr)(CHR)(OR)_2$ sort attracts attention as a catalyst with very high activity in these cases. Schrock etc. J.Am.Chem.Soc.110, stoichiometric tungsten complex of some [1423 (1988)] $W(OR')_2(=CHR'')(NAr')$ is described. Inside of said formula OR' An alkoxide (for example, $OCMe_3$), thiophenyl alkyl (for example, $SC_6H_3-2, 6-i-Pr_2$), It is chosen out of a phenoxide (for example, $OC_6H_3-2, 6-i-Pr_2$) and a fluoroalkoxide (for example, $OC_3(OF_3)$), and Ar' is aromatic series ring [which was permuted], 2 [for example,], and 6-diisopropylphenyl or 2, and 6-dimethylphenyl. Some approaches for manufacture of a tungsten-imide-alkylidene complex are shown before. However, all these approaches were what manufactures such an alkylidene complex independently, before adding to a monomer. For example, W (manufacture of the beginning of $CHC(CH_3)_3(NAr)(OC_3(CH_3))_2$ (Arin formula = 2, 6-diisopropylphenyl) was attained by making $W(CHC_3(CH_3))(NAr)(dme)Cl_2$ (the inside dme of a formula being dimethoxyethane) react with 2Eq lithium-tert-butoxide.) $W(CHC_3(CH_3))(NAr)(dme)Cl_2$ Schaverian etc. Journal et the American Chemical Society, 1986, 108, and 2771-2773 It manufactured by five described staircase reactions.

[0003] The old complex was not used for polymer composition which uses 2 (or more than it) component system [as / in reaction injection

molding (RIM)].

[0004] At least one strain The catalyst constituent of this invention which consists of the tungsten compound and activator for the received polymerization of a ring disconjugation polycyclic type cycloolefin monomer (Strained ring nonconjugated polycyclic cycloolefin monomer) A tungsten compound is a formula. $W(NR_1)_4-x(OR_2)_x-L_y$ It is a tungsten-imide compound. 1, 2, 3, 4; $y=0$ or 1; R_1 , and R_2 among [$x=0$] a formula Alkyl, Phenyl, phenyl permutation phenyl, phenyl alkyl, or alkyl, Are chosen out of the halogenation derivative of phenyl, phenyl permutation phenyl, or a phenyl alkyl group, and; $X=Br$, or Cl and L are a donor ligand, and, in the; aforementioned alkyl group, the; aforementioned phenyl permutation phenyl group contains the carbon atom of 12-18 including 1-8 carbon atoms. And it is characterized by said phenyl alkyl group containing the carbon atom of 7-20.

[0005] The tungsten-imide alkylidene of this invention can be manufactured at the place used in order to obtain the catalyst constituent to which the polymerization of the ring polycyclic type cycloolefin which received the strain is carried out until a residual monomer becomes very low level.

[0006] The alkylation derivatives and those mixture of the trimer of the ring disconjugation polycyclic type cycloolefin (DCPD), for example, a dicyclopentadiene, which received the strain of metathesis polymerization nature, and a cyclopentadiene, higher-class cyclopentadiene oligomer, norbornene, norbornadiene, 4-alkylidene norbornene, dimethano hexahydro naphthalene, dimethano octahydronaphthalene, and said cycloolefin can obtain a polymer by high yield by the bulk polymerization by using the tungsten-imide compound of this invention. These tungsten-imide compounds can be used also for the solution polymerization of the cycloolefin which received the strain. one of monomers with the ring hydrocarbon which a desirable ring type monomer is a dicyclopentadiene (DCPD), or received a dicyclopentadiene and other strains -- 1-99-mol % -- a dicyclopentadiene is the mixture of a 75-99-mol % of a ratio preferably.

[0007] The typical examples of the alkyl group used for the tungsten-imide compound of this invention are methyl, ethyl, isopropyl, hexyl, tert-butyl, and a tert-octyl radical. The typical examples of a phenyl permutation phenyl group are 2 and 6-diphenyl phenylene and 2-phenyl phenylene group. The typical example of a phenyl alkyl group is a tolyl, benzyl, tolyl phenylmethyl, 2, 6-diheptyl phenyl, 2, 6-diisopropylphenyl, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl and 2, and 6-G tert-buthylphenyl radical. The

typical examples of the halogenation derivative of an alkyl group are trifluoro-tert-butyl (CH_3C), i.e., $(\text{CF}_3(\text{CH}_3)_2\text{C})$, hexa BUROMO-tert-butyl, 2 [i.e., (CBr_3) ,], perfluoro--tert-butyl, TORIKURORO methyl, and hexa chloro isopropyl, i.e., (CCl_3) , 2C. The typical examples of a halogenation phenyl group are pentafluorophenyl, 2, 6-dichlorophenyl, 2, and 6-dibromo phenyl and 4-iodine phenyl group. The typical example of a halogenation phenyl permutation phenyl group is 2 and 6-G (6-chlorophenyl) phenylene and 2, and 6-G (2, 6-difluoro phenyl) phenylene. The typical example of a halogenation phenyl alkyl group is screw-trifluoromethyl trifluoromethyl tolyl, 4-chloro -2, 6-dimethylphenyl and 2, and 6-G (tribromomethyl) phenyl. Typical donor ligands are diethylether, ethylene glycol wood ether, triethylene glycol wood ether, 2-methoxy ethyl ether, tetraethylene glycol wood ether, a tetrahydrofuran, an acetonitrile, a benzonitrile, a pyridine, villa gin, and quinuclidine.

[0008] The phenyl ring of the upper formula can be mono-permuted by 2, 3, or the 4th place. In a JI permutation phenyl ring, a substituent can be 2, 6; 2, 5; 2, 4; the 2 or 3rd place or 3, 4; 3, 5; or the 3 or 6th place. or [that a substituent is the same] -- or it can be a different radical. the Tori permutation phenyl ring -- setting -- a substituent -- 2, 3, and 4; -- 2, 3, and 5; -- 2, 3, and 6; -- or [that can be 3, 4, 5; and 2, and the 4 or 5th place, and a substituent is the same] -- or it can be a different radical. or [that two tetra-permutation structures of a phenyl ring have a substituent in 2, 3, 4, 5 or 2 and 3, and the 4 or 6th place, and a substituent is the same in this case] -- or it can differ.

[0009] Various activator compounds can be used in order to carry out the polymerization of the ring polycyclic type cycloolefin which was made to act together with an above-mentioned tungsten-imide compound, and received the strain. The mixture of more activator compounds than two or it may make the polymerization conditions much more more desirable than a single activator compound under a certain conditions, and a much more desirable polymer property. However, a single activator compound is enough. The suitable activator compound which can be used for operation of this invention contains trialkylaluminium, halogenation dialkyl aluminum, dihalogen-ized alkylaluminum, dialkyl (alkoxy) aluminum, alkyl halide (alkoxy) aluminum, dialkyl zinc, diaryl zinc, an alkyl silane (RSiH_3 , R_2SiH_2 , and R_3SiH), tetra-alkyltin, a trialkyltin hydride, a dialkyl tin dihydrido, and a thorium tin hydride. The specific example of an activator contains ethyl aluminum dichloride, a diethylaluminium chloride, triethylaluminum, diethylzinc, dibutyl zinc, ethyl-n-propoxy aluminum chloride, diphenyl

zinc, a tree n-butyl tin hydride, a trioctyl tin hydride, a diphenyl tin dihydrido, and a triphenyltin hydride. A tin activator is desirable. In the trialkyltin hydride suitable for the use in the approach of this invention, a tree n-butyl tin hydride and a trioctyl tin hydride are the most desirable. [0010] A dicyclopentadiene monomer has desirable it containing the objects, i.e., impurities fewer than 2%, of a high grade. Other monomers or comonomers which are used for operation of this invention should be purity almost of this level. However, the polymerization raw material constituent of this invention is considered that it can carry out the polymerization of the dicyclopentadiene of lower purity when using a suitable tungsten catalyst compound, an activator compound, and other components.

[0011] When mixing two parts (namely, a tungsten-imide compound and an activator) of a catalyst system, the ratio which carries out the body to the tungsten-imide compound of the cycloolefin (for example, DCPD) to produce is 2,000:1 preferably from 500:1 to 15,000:1 on mol criteria, and the mole ratio of a tungsten-imide compound pair activator can be carried out to from 1:1 to 1:8. Generally, although a polymerization is massive and it happens, a catalyst part can be dissolved, a small amount of solvent, for example, toluene. However, when using DCPD as a solvent uses the desirable tree n-butyl tin hydride of a liquid as an activator compound, since it dissolves in DCPD easily, a tree n-butyl tin hydride does not need to add a solvent. The desirable approach of the polymerization of DCPD is contacting the flow of a tungsten-imide compound with the flow of an activator component, and one [at least] flow contains a monomer in this case. For example, a tungsten-imide compound is dissolved in DCPD and it is possible to use an activator without dissolving an activator in DCPD or other solvents or completely using a solvent. Usually, before using both a tungsten-imide compound and an activator as the mixture of flow first, it is dissolved in the separate flow of DCPD. It is injected whether the mixture obtained after flow contacts mutually and becomes mixture is poured into a mold, and a polymerization breaks out there. Although a polymerization is febrility, it is desirable to heat a mold at 50 degrees - 100 degrees C. On the conditions on which DCPD contains only the moisture of few amounts smaller than several ppm or it, while [DCPD] a tungsten-imide compound is for a while, it can be saved at inside. An activator compound, for example, a trialkyltin hydride, can be borne without losing the reactivity for the moisture of high concentration possible [prolonged preservation in DCPD] more relatively than a tungsten-imide compound.

[0012] A stabilizer may be needed when carrying out the long term storage of the monomer and tungsten-imide compound together, storing the combination of a monomer and an activator separately. It was shown by maintaining the stability in the high grade DCPD of a tungsten-imide compound that it is required to add the compound for stabilization and solubilization in a solution in order to help the solubility. Addition of a stabilizer is not the absolute requirements for this invention operation. A typical stabilizer compound A Lewis base, for example, diethylether, ethylene glycol wood ether, 2-methoxy ethyl ether, triethylene glycol wood ether, Tetraethylene glycol wood ether, a benzonitrile, an acetonitrile, A tetrahydrofuran, a mono-phenol, 2 [for example,], 6-G tert-butyl-4-methyl phenol, 2, 6-G tert-butyl-4-sec-butylphenol, and a bisphenol (4-methyl-6-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 2,2'-methylene bis (4-ethyl-6-butylphenol); 4,4'-methylenebis (2, 6-G tert-butylphenol); -- 2 and 2'-ethylene screw (4, 6-G tert-butylphenol); 2,2'-methylene bis () [4-ethyl-6-] () [1-methylenebis] () [4-ethyl-6-] Phenol; 4 4'-butylidenebis (6-tert-butyl-3-methyl phenol); 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-3-methyl phenol); 4,4'-methylenebis (1-methylcyclohexyl) ; A 1 and 1'-thio screw (2, 6-dimethylphenol) ; A 2 and 2'-thio screw (2-naphthol) ; 2 and 2'-iso butylidenebis (4, 6-dimethylphenol); 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-cyclohexyl) phenol; (4-methyl-6-tert-butylphenol) Polyphenol, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris [for example,] Benzene; (3, 5-G tert-butyl-4-hydroxybenzyl) The butyl-ized resultant of p-cresol and a dicyclopentadiene is included. In addition, the mixture of the mixture of the above-mentioned stabilizer compound, for example, 2-methoxy ethyl ether, and one or more phenols can also be used for operation of this invention.

[0013] A rate modifier can also be added to a tungsten or an activator compound. A polymerization process prevents becoming late too much, and mixes a catalyst component appropriately, and, as for a rate modifier, a mold is made to fill completely. A rate modifier compound useful to this invention contains the various nitrogen or phosphorus compounds which are used for this purpose as described by U.S. Pat. No. 4,727,125, 4,883,849, and 4,933,402. a desirable rate modifier -- pyridine; -- pyrazine; -- tributyl phosphite (BuO) (3P); -- triethyl phosphine (PEt3); -- tributyl phosphine (P Bu3); -- tri-cyclohexyl phosphine (PCy3); -- triphenyl phosphine ; Methyl diphenylphosphine (PPh3) ; A dimethylphenyl phosphine (PMePh2) ; Triethyl phosphite (PMe2Ph) () [P] 3; Triisopropyl phosphite (OEt) () [P] 3; An ethyl

diphenyl phosphine ($\text{O}-i\text{-Pr}$) ($[\text{P}] \text{Ph}_2$); Triphenyl phosphite (OEt) ($\text{P}(\text{OPh})_3$); triisopropyl phosphine ($\text{P}-i\text{-Pr}_3$); -- trimethyl phosphite ($\text{P}(\text{OMe})_3$); -- tert-butyl phosphine ($\text{P}-\text{tert-Bu}_3$); -- diethyl phenyl phosphine ($\text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph}$); -- And tribenzylphosphine ($\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$) is included. A stabilizer and a rate modifier have that it is not required, when using a low purity dicyclopentadiene monomer. The component of various arbitration can be made to exist in the reaction mixture between polymerizations. It can add in order to acquire the property of a request of an additive like a solvent, an elastomer, a foaming agent (blowing agents), a bulking agent, coloring matter, an anti-oxidant, light stabilizer, a plasticizer, a foaming agent (foaming agents), a reinforcing agent, and a polymer modifier. In a mode with this invention, the elastomer which fusibility preformed with the flow of reagent can be added in a metathesis catalyst system, in order to make the impact strength of a polymer increase. An elastomer is dissolved in one of the flow of reagent, or both in an amount three to 15% of the weight based on the weight of a monomer. The example of an elastomer contains natural rubber, isobutylene-isoprene-rubber, polyisoprene, polybutadiene, polyisobutylene, ethylene propylene rubber, styrene-butadiene-styrene SHIRIBU lock rubber, random styrene-butadiene-rubber, and styrene-isoprene-styrene triblock rubber, ethylene-propylene-diene ternary polymerization object, and ethylene-vinyl acetate and nitrile rubber. Various polar elastomers can also be used. The amount of the elastomer to be used is determined by the molecular weight, and is restricted by the viscosity of the flow of reagent to produce. It must not be viscosity, so that mixing of the flow containing an elastomer is impossible. Although an elastomer can be dissolved in one of the flow, or both, dissolving in both is desirable. These components are added with the most sufficient convenience for a reaction as a solution in a monomer as a liquid as a component of the flow of one or more reaction mixtures. [0014] In the following example, some tungsten-imide compounds are manufactured using commercial tungsten oxy-tetrapod chloride (WOCl_4). In a certain manufacturing method, WOCl_4 makes tungsten hexa chloride (WCl_6) react as follows with hexa methyl disiloxane ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$), and is built. The solution (10.72ml, 0.0483 mols) of hexa methyl disiloxane (HMDS) is dissolved in toluene (50ml), and it puts into a glass column equipped with the stop cock which attached the septum and the needle. This solution is dropped at the toluene (250ml) solution of WCl_6 (20g, 0.0504 mols) agitated in a 500ml round bottom flask. A reaction mixture is agitated under nitrogen overnight, removing the column after the

completion of addition. The orange WCl_4 rough matter (84% of 14.6g; yield) of the amount which has filtered the brown solution all over the desiccation box is obtained. This rough matter is made to sublime by the three-stage under reduced pressure of 100 degrees C, and the bright orange crystal WOCl_4 (79% of 13.7g; yield) is obtained. In the example which uses phenyl isocyanate and 2, and 6-diisopropylphenyl isocyanate, they were first dried with 4A molecular sieve, and it purged with the nitrogen before use. Also when 2-methoxy ethyl ether and/or a rate modifier, for example, tributyl phosphite, were used, it dried with the suitable molecular sieve, and sparging was carried out with use predrying nitrogen.

[0015] All activities were done under desiccation nitrogen gas or in the vacuum by the well-known approach of the inside of Vacuum Atmospheres Dri-Lab (it inactivates by argon gas), or others. All solvent migration must be performed by cannula or syringe technique in order to maintain an inert atmosphere.

[0016] The following general approach is followed in the example on which a polymerization experiment is conducted. All actuation is performed in aversion using the basis of the inside of the pop bottle (pop bottles) which carried out sparging of the nitrogen, or an argon gas (Vacuum Atmosphere Dri-Lab), or other well-known approaches. A tree n-butyl tin hydride (it packs into a Sure/Seal bottle) carries out refrigeration (0 degree C) storage. Triethylaluminum (1.9 in Et3aluminum and toluene M), a diethylaluminium chloride (Et_2AlCl) (1.8 in toluene M), and diethylzinc (1.1 in Et_2Zn and toluene M) are used in the condition of having accepted. A dicyclopentadiene (DCPD) (98 – 99%) is used for preparation of all tungsten-imide compounds and activator polymerization stock solutions. Either a syringe or cannula performs migration of all liquids.

[0017] it adds together in the test tube which carried out sparging, and a polymerization mixes a tungsten-imide compound and an activator component (2.5ml of each) for nitrogen on a vortex mixer, subsequently to under a high oil bath or about 30-degree C heat block (heated block), inserts a test tube from 80 degrees C or it, and performs it. The gelation time (tgel) is evaluated by observing first train viscosity until it results [from the time amount which mixes a tungsten-imide compound and a DCPD content activator solution] in gel formation. Similarly, time amount attention is carried out until temperature reaches 100 degrees C (higher than ambient temperature) or 180 degrees C (higher than 80-degree C bath temperature) from the mixture of a solution, and it

records as an induction period or the setting time.

[0018] Gelation, the setting time, and a residual monomer level are measured, and also a swelling value is measured. A swelling value is the scale of extent of bridge formation of a polymer, namely, it is shown that extent of bridge formation is so high that a swelling value is low. The general approach used for swelling value measurement is as follows. That is, from the test tube, removing a 5g polymer sample, (glass is destroyed) a cylinder shaft is crossed and it slices carefully to a flake with a thickness of 1–2mm. A burr is removed and weighing capacity of each flake is carried out to the latest milligram. It performs per each sample for every monomer raw material which was able to give this. Subsequently, making a sample put in and flow back in the toluene (50ml [per each gram of a polymer] toluene) of a certain amount, heating is carried out for 16 hours (a night), and it cools. It places into the small pan into which new toluene was put except for each sample from the flask after this. Weighing capacity is carried out separately, warning against removing a flake, striking lightly, and drying (patted dry), and tearing a swelling sample. a swelling value -- degree type: -- it is the weight of the polyDCPD sample which calculated using swelling (%) = $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$, and was swollen in this case with the first train weight of a W_1 = polyDCPD sample, and a W_2 = solvent. Since swelling is the scale of extent of bridge formation of a polymer, its low value is desirable.

[0019] The tungsten-imide compound of example 1 type W(NPh) Cl 4O (CH₂CH₃)₂ ("Ph" is phenyl among a formula) is manufactured as follows. WOCl₄ (5. g; 1.46xten – two mols) of a certain amount is put into 250ml round bottom flask together with a magnetic rabble. An octane (100ml) and phenyl isocyanate (1.6ml; 1.47xten – two mols) are added to tungsten oxy-tetrapod chloride. It agitates making this reaction mixture flow back for several hours. A flask is put into a desiccation box, a solid-state is filtered and obtained there, and it washes by the pentane of a small amount. The green powder obtained is dissolved in diethylether (70ml) of the minimal dose. A green solution is filtered and the filtrate obtained is saved. If a solvent is removed from the ether solution, dark green massive big deposit will be obtained. 10ml diethylether can be added to this matter, and compounds can be collected from a flask. The solid-state collected by filtration is filtered, and short-time desiccation is carried out in a vacuum. The total amount of acquisition of W(NPh) Cl 4O(CH₂CH₃)₂ is 5.81g (81%).

[0020] Example 2 formula W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄ A tungsten-imide

compound is manufactured as follows. It manufactured according to the example 1 of a certain amount. $W(NPh) Cl 4O(CH_2CH_3)_2$ (3.17g; 6.46xten - three mols) is put into 250ml round bottom flask which has a magnetic rabble, and, subsequently a container is sealed. Diethylether (100ml) $W(NPh) Cl 4O(CH_2CH_3)_2$ It adds with cannula and a green solution is cooled at 0 degree C in an acetone-ice bath. The lithium-tert-butoxide (2.07g; 25.9xten - three mols) of a certain amount is put into a reaction container, and it dissolves in 100ml diethylether. Shortly after moving a lithium-tert-butoxide-diethylether solution to the reaction container containing a tungsten-imide compound with cannula slowly, a solution changes to light yellow. After agitating mixture overnight, 100ml another diethylether is added in a reaction flask, and short-time churning of the solution is carried out, and the compound of all requests is dissolved certainly. The lithium-chloride salt generated during the reaction is made to sediment from a solution, and yellow supernatant liquid is transported to other containers with cannula. Complex of the yellow which light green cut when diethylether was removed $W(NPh) (OC_3(CH_3))_4$ is obtained. The salt which remains is put into a desiccation box, and it washes by the pentane (100ml). This solution is filtered, it evaporates under reduced pressure of the light yellow filtrate obtained, and a yellow solid-state is obtained. Two yellow solid-states obtained are joined, and it agitates with a 30ml pentane, and filters. Spray drying of the filtrate is moved and carried out to a small round bottom flask. $W(NPh) (OC_3(CH_3))_4$ The amount of acquisition is 3.50g (96%).

[0021] an example 3 -- in this example, the mixture of a tungsten-imide compound precursor and an activator is manufactured using the tungsten-imide compound and diethylaluminium chloride of an example 1. Inside of DCPD $W(NPh) Cl 4O(CH_2CH_3)_2$ It is a stock solution 1000:1 (100ml : 0.357g) and DCPD: $W(NPh) Cl 4O(CH_2CH_3)_2$ It prepares by the ratio. DCPD: The ratio of a diethylaluminium chloride is 1000:3 (50ml: it is $2(CH_3CH_2) AlCl$ of 1.9M among toluene 1.22ml of a solution). Each of the above-mentioned component is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared. The last reactant of mixed tungsten-imide and an activator component is 2000:1:3 (DCPD:W: activator). A test tube polymerization mixes each 2.5ml component, and maintains temperature to a room temperature, or a test tube is put into a direct oil bath, and it performs it. The suitable details of the DCPD polymerization which uses $4O(CH_2CH_3)_2/(CH_3CH_2)_2AlCl$ of $W(NPh) Cl(s)$ are as follows. It sets at 30 degrees C and is $t_{gel}=5$ second; $t_{100}(\text{degree-C})=28$ second; $t_{cure}=33$

second; T_{\max} = 147 degree C. It sets at 80 degrees C and is t_{gel} = 5 second; t_{cure} = 29 second; T_{\max} = 142 degree-C; swelling (%) = 74.6; residual DCPD(%) = 18.4.

[0022] an example 4 -- in this example, a tungsten-imide compound and the mixture of an activator are manufactured using the tungsten-imide compound of an example 1, and a tree n-butyl tin hydride. Inside of DCPD $W(\text{NPh}) \text{Cl } 4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ A stock solution is prepared by the ratio of 1000:1 (100ml : 0.357g) and DCPD: $W(\text{NPh}) \text{Cl } 4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. DCPD: The ratio of a tree n-butyl tin hydride $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$ is 1000:3 (50ml : 0.59ml). Each of the above-mentioned component is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared. The last reactant of mixed tungsten-imide and an activator component is 2000:1:3 (DCPD:W: activator). A test tube polymerization mixes each 2.5ml component, and maintains temperature to a room temperature, or a test tube is put into a direct oil bath, and it performs it. $W(\text{NPh}) \text{Cl } 4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 / (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$ The suitable details of the DCPD polymerization to be used are as follows. It sets at 30 degrees C and is t_{gel} = 1 second; t_{100} (degree-C) = 4 second; t_{cure} = 25 second; T_{\max} = 198 degree C.

[0023] an example 5 -- in this example, a tungsten-imide compound and the mixture of an activator are manufactured using tributyl phosphite (TBP) as the tungsten-imide compound, tree n-butyl tin hydride, and rate modifier of an example 1. The stock solution of $W(\text{NPh}) \text{Cl } 4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ in DCPD is prepared by the ratio of 1000:1 (100ml : 0.357g) and DCPD: $W(\text{NPh}) \text{Cl } 4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. DCPD: Tree n-butyl tin hydride: The ratio of tributyl phosphite is 1000:3:3 (50ml : 0.59ml : 0.60ml). Each of the above-mentioned component is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared. The last reactant ratio of mixed tungsten-imide and an activator component is 2000:1:3:3 (DCPD:W: activator : TBP). A test tube polymerization mixes each 2.5ml component, and maintains temperature to a room temperature, or a test tube is put into a direct oil bath, and it performs it. The suitable details of the DCPD polymerization which uses $4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 / (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH} / \text{TBP}$ of $W(\text{NPh}) \text{Cl } (s)$ are as follows. 30 degrees C -- setting -- t_{gel} = 30 second; t_{100} (degree-C) = 125 second; t_{cure} = 154 second; T_{\max} = 196 degree-C; swelling (%) = 151.7; residual DCPD(%) = 1.02. 80 degrees C -- setting -- t_{gel} = 14 second; t_{100} (degree-C) = 23 second; t_{cure} = 49 second; T_{\max} = 210 degree-C; swelling (%) = 140.3; residual DCPD(%) = 3.23.

[0024] an example 6 -- in this example, a tungsten-imide compound and the mixture of an activator are manufactured using the tungsten-imide

compound and diethylaluminium chloride of an example 2. The stock solution in [W(NPh) (CO₃ (CH₃))₄] DCPD is prepared by the ratio of 1000:1 (100ml : 0.357g) and DCPD:W (NPh) (OC₃ (CH₃))₄. DCPD: The ratio of a diethylaluminium chloride is 1000:3 (50ml : 1.22ml). Each of the above-mentioned component is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared. The last reactant of mixed tungsten-imide and an activator component is 2000:1:3 (DCPD:W: activator). A test tube polymerization mixes each 2.5ml component, and maintains temperature to a room temperature, or a test tube is put into a direct oil bath, and it performs it. The suitable details of the DCPD polymerization which uses W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄-(CH₃CH₂)₂AlCl are as follows. 30 degrees C -- setting -- t_{gel}=6 second;t₁₀₀ (degree-C) =23 second;t₁₈₀ (degree-C) =29 second;t_{cure}=44 second;T_{max}=202 degree-C; swelling (%) =157.5; residual DCPD(%) =0.38. 80 degrees C -- setting -- t_{gel}=4 second;t₁₀₀ (degree-C) =19 second;t₁₈₀ (degree-C) =23 second;t_{cure}=39 second;T_{max}=210 degree-C; swelling (%) =194.4; residual DCPD(%) =0.41.

[0025] an example 7 -- in this example, a tungsten-imide compound and the mixture of an activator are manufactured as the tungsten-imide compound, diethylaluminium chloride, and rate modifier of an example 2 using 2 and 6-lutidine. The stock solution in [W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄] DCPD is prepared by the ratio of 1000:1 (100ml : 0.357g) and DCPD:W (NPh) (OC₃ (CH₃))₄. DCPD:diethylaluminium chloride: -- the ratio of 2 and 6-lutidine is 1000:3:3 (50ml : 1.22ml : 0.26ml). Each of the above-mentioned component is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared. The last reactant of mixed tungsten-imide and an activator component is 2000:1:3:3 (DCPD:W: activator : rate modifier). A test tube polymerization mixes each 2.5ml component, and maintains temperature to a room temperature, or a test tube is put into a direct oil bath, and it performs it. The suitable details of the DCPD polymerization which uses W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄-(CH₃CH₂)₂AlCl/2 and 6-lutidine are as follows. 30 degrees C -- setting -- t_{gel}=3 second;t₁₀₀ (degree-C) =65 second;t₁₈₀ (degree-C) =116 second;t_{cure}=129 second;T_{max}=191 degree-C; swelling (%) =213.2; residual DCPD(%) =0.61. 80 degrees C -- setting -- t_{gel}=3 second;t₁₀₀ (degree-C) =52 second;t₁₈₀ (degree-C) =56 second;t_{cure}=69 second;T_{max}=215 degree-C; swelling (%) =206.9; residual DCPD(%) =0.94.

[0026] an example 8 -- in this example, a tungsten-imide compound and the mixture of an activator are manufactured using the tungsten-imide compound and diethylaluminium chloride of an example 2. The stock

solution in [W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄] DCPD is prepared by the ratio of 1000:1 (100ml : 0.357g) and DCPD:W (NPh) (OC₃ (CH₃))₄.

DCPD:diethylaluminium chloride: -- the ratio of tributyl phosphite is 1000:3:3 (50ml : 1.22ml : 0.60ml). Each of the above-mentioned component is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared. The last reactant of mixed tungsten-imide and an activator component is 2000:1:3:3 (DCPD:W: activator : rate modifier). A test tube polymerization mixes each 2.5ml component, and maintains temperature to a room temperature, or a test tube is put into a direct oil bath, and it performs it. The suitable details of the DCPD polymerization which uses W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄-(CH₃CH₂)₂ AlCl/TBP are as follows. 30 degrees C -- setting -- t_{gel}=95 second;t₁₀₀ (degree-C) =266 second;t₁₈₀ (degree-C) =306 second;t_{cure}=295 second;T_{max}=188 degree-C; swelling (%) =184.8; residual DCPD(%) =0.69. 80 degrees C -- setting -- t_{gel}=21 second;t₁₀₀ (degree-C) =45 second;t₁₈₀ (degree-C) =49 second;t_{cure}=63 second;T_{max}=215 degree-C; swelling (%) =177.3; residual DCPD(%) =1.06.

[0027] Example 9 compound W(NPh) Cl₂ (OC₆H₃-2 and 6-(CH₃) (2CH)₂ are manufactured by the same method as the approach of examples 1 and 2.) It is lithium [of a complement], 2, and 6-diisopropyl phenoxide (it is made to react with LiOC₆H₃-2 and 6-(CH₃) (2CH)₂) beforehand in diethylether about W(NPh) Cl₄O(CH₃CH₂)₂.

[0028] Example 10 compound W(NPh) (OC₆H₃-2, 6-Cl₂)₂Cl₂ is manufactured by the same method as the approach of examples 1 and 2. It is lithium [of a complement], 2, and 6-diisopropyl phenoxide (it is made to react with LiOC₆H₃-2 and 6-(CH₃) (2CH)₂) beforehand in diethylether about W(NPh) Cl₄O(CH₃CH₂)₂.

[0029] Example 11 compound W (NC₆H₃-2 and 6-(CH₃) (2CH)₂(OC₃ (CH₃))₂Cl and a tetrahydrofuran are manufactured by the same method as the approach of examples 1 and 2.) W(NPh) Cl₄O(CH₃CH₂)₂ is made to react with the lithium and tert-butoxide of a complement (LiOC₃ (CH₃)) beforehand in a tetrahydrofuran.

[0030] About an example 12 tungsten-imide compound stock solution, it is W(NPh) Cl₂ (OC₆H₃-2, 6-(CH₃) (2CH)₂, and the suitable amount of DCPD are put into a 10 unciae pop bottle, and are prepared.) of an example 9. The suitable amount of 3(CH₃CH₂CH₂CH₂) SnH and tributyl phosphite (TBP) is put into a 10 unciae hop bottle, and the stock solution of an activator is prepared. The amount of the ingredient used for the next table is shown.

[0031]

[Table 1]

反 応 比	A 成 分	B 成分
DCPD:W:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH: TBP	DCPD:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH: TBP	DCPD:W
2000:1:3:3	1000:3:3	1000:1
	100ml:0.59ml:0.60ml	100ml:0.51g

[0032] The last reaction ratio of mixed tungsten-imide and an activator component is DCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:3:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 31 degrees C -- setting -- tgel=62 second;t100 (degree-C)=147 second;tcure=166 second;Tmax=200 degree-C; swelling (%) =162.8; residual DCPD(%) =0.19. 80 degrees C -- setting -- tgel=18 second;t100 (degree-C)=46 second;tcure=64 second;Tmax=223 degree-C; swelling (%) =164.0; residual DCPD(%) =0.57.

[0033] About an example 13 tungsten-imide compound stock solution, it is W(NPh) Cl₂ (the suitable amount of OC₆H₃-2, 6-(CH₃) (2CH₂)₂, and DCPD is put into a 10 unciae pop bottle, and is prepared.) of an example 9. The suitable amount of 3(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH is put into a 10 unciae hop bottle, and the stock solution of an activator is prepared. The amount of the ingredient used for the next table 2 is shown.

[0034]

[Table 2]

反 応 比	A 成 分	B 成分
DCPD:W:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH	DCPD:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH	DCPD:W
2000:1:3	1000:3	1000:1
	100ml:0.59ml	100ml:0.51g

[0035] The last reaction ratio of mixed tungsten-imide and an activator component is DCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH=2000:1:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 31 degrees C -- setting -- tgel=18 second;t100 (degree-C)=63 second;tcure=97 second;Tmax=193 degree-C; swelling (%) =178.5; residual DCPD(%) =0.12. 80 degrees C -- setting -- tgel=11 second;t100 (degree-C)=60 second;Tmax=218 degree-C; swelling (%) =191.0; residual DCPD(%) =0.51.

[0036] The suitable amount of W(NPh) Cl₂(OC₆H₃-2, 6-Cl₂)₂, DCPD, and 2-methoxy ethyl ether (DG) of an example 10 is put into a 10 unciae

pop bottle, and an example 14 tungsten-imide compound stock solution is prepared. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ The suitable amount of 3SnH and tributyl phosphite (TBP) is put into a 10 unciae hop bottle, and the stock solution of an activator is prepared. The amount of the ingredient used for the next table 3 is shown.

[0037]

[Table 3]

反 応 比	A 成 分	B 成 分
DCPD:W: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$: TBP	DCPD: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$: TBP	DCPD:W:DG
2000:1:2:3:2	1000:3:2 100ml:0.59ml:0.40ml	1000:1:2 100ml:0.491g: 0.21ml
4000:1:2:3:2	2000:3:2 100ml:0.30ml:0.20ml	2000:1:2 100ml:0.246g: 0.11ml
8000:1:2:3:2	4000:3:2 100ml:0.15ml:0.10ml	4000:1:2 100ml:0.122g: 0.05ml

[0038] The last reaction ratio of mixed tungsten-imide and an activator component changes from DCPD:W:DG: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ 3 SnH :TBP=2000:1:2:3:2 to 8000:1:2:3:2 (refer to Table 4).

[0039]

[Table 4]

DCPD:W:DG:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	始発温度 (°C)	t _{gel} (秒)	T _{100°C} (秒)	T _{180°C} (秒)	T _{cure} (秒)	T _{max} (°C)	膨潤 (%)	残留 単量体 (%)
2000:1:2:3:3	30	9	50	60	74	197	143.1	0.37
2000:1:2:3:3	80	11	17	23	37	207	159.4	0.45
4000:1:2:3:3	30	11	101	108	126	197	129.4	0.44
4000:1:2:3:3	80	11	20	27	49	209	149.5	0.77
8000:1:2:3:3	30	7	172	185	201	194	124.4	0.95
8000:1:2:3:3	80	9	24	29	44	207	149.3	2.14

[0040] The suitable amount of W(NPh) Cl₂(OC₆H₃-2, 6-Cl₂)₂, DCPD, and 2-methoxy ethyl ether (DG) of an example 10 is put into a 10 unciae pop bottle, and an example 15 tungsten-imide compound stock solution is prepared. the stock solution of an activator -- 3 (CH₃CH₂CH₂CH₂) -- the suitable amount of SnH and TBP is put into a 10 unciae hop bottle, and is prepared. The amount of the ingredient used for the next

table 5 is shown.

[0041]

[Table 5]

反 応 比	A 成 分	B 成 分
DCPD:W:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:W:DG
2000:1:2:3:3	1000:3:3	1000:1:2
	100ml:0.59ml:0.60ml	100ml:0.59g:0.21ml
2000:1:2:4:3	1000:4:3	1000:1:2
	100ml:0.79ml:0.60ml	100ml:0.59g:0.21ml
2000:1:2:8:3	1000:8:3	1000:1:2
	100ml:1.58ml:0.60ml	100ml:0.59g:0.21ml

[0042] The last reaction ratio of mixed tungsten-imide and an activator component changes from DCPD:W:DG:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:2:3:3 to 8000:1:2:8:3 (refer to Table 6).

[0043]

[Table 6]

DCPD:W:DG:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	始発温度 (°C)	t _{gel} (秒)	T 100°C (秒)	T 180°C (秒)	T _{cure} (秒)	T _{max} (°C)	膨潤 (%)	残留 単量体 (%)
2000 : 1 : 2 : 3 : 3	30	9	50	60	74	197	143.1	0.37
2000 : 1 : 2 : 3 : 3	80	11	17	23	37	207	159.4	0.45
4000 : 1 : 2 : 4 : 3	30	7	34	41	61	207	153.5	0.46
4000 : 1 : 2 : 4 : 3	80	5	14	19	32	202	191.7	0.62
8000 : 1 : 2 : 8 : 3	30	5	21	28	47	203	197.4	0.87
8000 : 1 : 2 : 8 : 3	80	5	16	22	38	202	215.6	0.88

[0044] The suitable amount of W(NPh) Cl₂(OC₆H₃-2, 6-Cl₂)₂, DCPD, and 2-methoxy ethyl ether (DG) of an example 10 is put into a 10 unciae pop bottle, and an example 16 tungsten-imide compound stock solution is prepared. the stock solution of an activator -- 3 (CH₃CH₂CH₂CH₂) -- the suitable amount of SnH and TBP is put into a 10 unciae hop

bottle, and is prepared. The amount of the ingredient used for the next table 7 is shown.

[0045]

[Table 7]

反 応 比	A 成 分	B 成 分
DCPD:W:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:W:DG
2000:1:2:3:0	1000:3:0 100ml:0.59ml:0.00ml	1000:1:2 100ml:0.491g:0.21ml
2000:1:2:3:1	1000:3:2 100ml:0.59ml:0.40ml	1000:1:2 100ml:0.491g:0.21ml
2000:1:2:3:4	1000:3:4 100ml:0.59ml:0.79ml	1000:1:2 100ml:0.491g:0.21ml
2000:1:2:3:6	1000:3:6 100ml:0.59ml:1.19ml	1000:1:2 100ml:0.491g:0.21ml

[0046] The last reaction ratio of mixed tungsten-imide and an activator component changes from DCPD:W:DG:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:2:3:0 to 2000:1:2:3:6 (refer to Table 8).

[0047]

[Table 8]

DCPD:W:DG:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	始発温度 (°C)	t _{gel} (秒)	T _{100°C} (秒)	T _{180°C} (秒)	T _{cure} (秒)	T _{max} (°C)	膨潤 (%)	残留 単量体 (%)
2000:1:2:3:0	30	1	9	16	29	201	158.7	0.35
2000:1:2:3:0	80	1	7	16	28	207	158.7	0.27
2000:1:2:3:2	30	4	37	45	61	201	162.8	0.35
2000:1:2:3:2	80	4	13	20	34	205	161.7	0.38
2000:1:2:3:4	30	9	63	70	86	196	154.6	0.39
2000:1:2:3:4	80	13	15	18	36	215	172.8	0.48
2000:1:2:3:6	30	10	84	92	105	191	155.0	0.48
2000:1:2:3:6	80	12	15	21	40	214	173.0	0.60

[0048] an example 17 -- W (a polymerization is carried out using NC6H3-2, 6-(CH₃) (2CH)₂(OC₃ (CH₃))₂Cl₂THF, and a tree n-butyl tin hydride (CH₃CH₂CH₂CH₂) (3SnH) activator.) which manufactured the dicyclopentadiene in the example 11 in this example The monomer solution containing a tungsten-imide compound is prepared as follows. That is, 0.454g (0.000xten - four mols) is sprayed, and nitrogen is put

into the container which carried out the lid bundle. 100ml DCPD and mixture are added and shaken to this, and a tungsten-imide compound is dissolved certainly. $3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SnH}$ (0.59ml, 2.193 millimol) of a certain amount is added in the pop bottle containing 100ml DCPD which carried out nitrogen spraying and which carried out the lid bundle, and an activator component is built similarly. Subsequently, the last reaction ratio attained when two components are mixed is 2000:1:3 (DCPD:W: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$).

[0049] If it places into the oil bath which pours in a 2.5ml activator with a syringe into the sprayed test tube containing a 2.5ml catalyst precursor stock solution, and mixes contents by the vortex mixer, and heats a test tube at 80 degrees C, the polymerization of DCPD will happen. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- $t_{\text{gel}}=36$ second; t_{100} (degree-C) =235 second; $t_{\text{cure}}=300$ second; $T_{\text{max}}=176$ degree-C; swelling (%) =118.1; residual DCPD(%) =3.03.

[0050] The approach of an example 17 is followed except for replacing an example 18 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$ solution among the mixture of 3SnH , i.e., 100ml DCPD, by 0.59ml (4.387 millimol) $3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SnH}$ and 0.60ml TBP among DCPD containing 3Eq [per tin] tributyl phosphite (TBP) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$. Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$:TBP is 2000:1:3:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- $t_{\text{gel}}=30$ second; t_{100} (degree-C) =128 second; $t_{\text{cure}}=178$ second; $T_{\text{max}}=197$ degree-C; swelling (%) =122.3; residual DCPD(%) =4.18.

[0051] an example 19 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnH}$ solution -- 3AlCl ("aluminum") in DCPD (CH_3CH_2) (the approach of an example 17 is followed except for replacing by 1.22ml of mixture, i.e., the 1.8M toluene solution of the diethylaluminium chloride in [of 100ml] DCPD.) Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:aluminum is 2000:1:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 30 degrees C -- setting -- $t_{\text{gel}}=17$ second; t_{100} (degree-C) =39 second; t_{180} (degree-C) =42 second; $t_{\text{cure}}=57$ second; $T_{\text{max}}=205$ degree-C; swelling (%) =127.3; residual DCPD(%) =0.10. 80 degrees C -- setting -- $t_{\text{gel}}=13$ second; t_{100} (degree-C) =23 second; t_{180} (degree-C) =27 second; $t_{\text{cure}}=43$ second; $T_{\text{max}}=216$ degree-C; swelling (%) =124.4; residual DCPD(%) =0.35.

[0052] The approach of an example 19 is followed except for replacing an example 20 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCl}$ ("aluminum") solution by TBP (1.22ml

and 0.60ml) of the 1.8M toluene solution of the mixture in DCPD containing 3Eq [per aluminum] tributyl phosphite (TBP), i.e., the diethylaluminium chloride in 100ml DCPD. Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:aluminum:TBP is 2000:1:3:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- tgel=30 second;t100 (degree-C) =91 second;t180 (degree-C) =104 second;tcure=114 second;Tmax=206 degree-C; swelling (%) =117.5; residual DCPD(%) =1.64.

[0053] The approach of an example 17 is followed except for replacing an example 21(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH solution by 1.16ml of aluminum (inside of toluene) of 1.9M among the mixture of the triethylaluminum in DCPD (CH₃CH₂)₃aluminum ("aluminum"), i.e., 100ml DCPD.

Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:aluminum is 2000:1:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- tgel=49 second;t100 (degree-C) =138 second;t180 (degree-C) =168second;tcure=180 second;Tmax=229 degree-C; swelling (%) =18.6; residual DCPD(%) =3.52.

[0054] The approach of an example 17 is followed except for replacing an example 22(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH solution by 2.00ml of the diethylzinc (inside of toluene) of 1.1M among the mixture of the diethylzinc in DCPD (Zn), i.e., 100ml DCPD. Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:Zn is 2000:1:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- tgel=36 second;t100 (degree-C) =70 second;t180 (degree-C) =75 second;tcure=90 second;Tmax=226 degree-C; swelling (%) =118.4; residual DCPD(%) =1.17.

[0055] Example 23 compound W(NC₆H₃-2, 6-(CH₃)₂(CH)₂)OCCH₃(CF₃)₂Cl₂ and THF are manufactured by the same method as the approach stated in the examples 1 and 2. W(NPh)Cl₄O(CH₃CH₂)₂ is made to react with the lithium hexafluoro-tert-butoxide (LiOCCH₃(CF₃)₂) of a complement beforehand in a tetrahydrofuran.

[0056] an example 24 -- in this example, a polymerization is carried out using W(NC₆H₃-2, 6-(CH₃)₂(CH)₂)OCCH₃(CF₃)₂Cl₂ which manufactured the dicyclopentadiene in the example 23, THF, and a tree n-butyl tin hydride (CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH activator. The monomer solution containing a tungsten-imide compound is prepared as follows. That is, nitrogen is sprayed for 0.612g (0.071xten - four mols), and it puts into the container which carried out the lid bundle. 100ml DCPD and mixture are added and shaken to this, and a tungsten-imide compound is dissolved completely certainly. 3(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH

(0.59ml, 2.193 millimol) of a certain amount is added in the pop bottle containing 100ml DCPD which carried out nitrogen spraying and carried out the lid bundle, and an activator component is built similarly.

Subsequently, the last reaction ratio attained when two components are mixed is 2000:1:3 (DCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH).

[0057] If it places into the oil bath which pours in a 2.5ml activator with a syringe into the sprayed test tube containing a 2.5ml catalyst precursor stock solution, and mixes contents by the vortex mixer, and heats a test tube at 80 degrees C, the polymerization of DCPD will happen. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- t_{gel}=32 second; t₁₀₀ (degree-C) =64 second; t₁₈₀ (degree-C) =73 second; t_{cure}=91 second; T_{max}=218 degree-C; swelling (%) =143.2; residual DCPD(%) =0.24.

[0058] The approach of an example 24 is followed except for replacing an example 25(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH ("Sn") solution by 0.59ml (4.387 millimol) Sn and 0.60ml TBP among the mixture containing 3Eq [per Sn] tributyl phosphite (TBP) in [Sn] DCPD, i.e., 100ml DCPD. Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:Sn:TBP is 2000:1:3:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- t_{gel}=67 second; t₁₀₀ (degree-C) =197 second; t₁₈₀ (degree-C) =205 second; t_{cure}=221 second; T_{max}=230 degree-C; swelling (%) =153.5; residual DCPD(%) =0.45.

[0059] the approach of an example 24 is followed except for replacing an example 26(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH solution by 1.22ml of the mixture of 2AlCl ("aluminum") in DCPD (CH₃CH₂), i.e., the 1.8M toluene solution of the diethylaluminium chloride in [of 100ml] DCPD. Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:aluminum is 2000:1:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 30 degrees C -- setting -- t_{gel}=50 second; t₁₀₀ (degree-C) =127 second; t₁₈₀ (degree-C) =137 second; t_{cure}=150 second; T_{max}=199 degree-C; swelling (%) =118.0; residual DCPD(%) =0.40. 80 degrees C -- setting -- t_{gel}=16 second; t₁₀₀ (degree-C) =33 second; t₁₈₀ (degree-C) =39 second; t_{cure}=52 second; T_{max}=211 degree-C; swelling (%) =135.2; residual DCPD(%) =0.25.

[0060] the approach of an example 26 is followed except for replacing an example 27(CH₃CH₂)₂AlCl ("aluminum") solution by TBP (1.22ml and 0.60ml) of the mixture containing 3Eq [per aluminum] tributyl phosphite (TBP) in [aluminum] DCPD, i.e., the 1.8M toluene solution of the diethylaluminium chloride in [of 100ml] DCPD. Therefore, the last

reaction ratio of DCPD:W:aluminum:TBP is 2000:1:3:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- tgel=47 second;t100 (degree-C) =113 second;t180 (degree-C) =118 second;tcure=131 second;Tmax=241 degree-C; swelling (%) =114.9; residual DCPD(%) =0.23.

[0061] The approach of an example 24 is followed except for replacing an example 28(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH solution with the toluene solution among the mixture of the diethylzinc in DCPD ("Zn"), i.e., 100ml DCPD. Therefore, the last reaction ratio of DCPD:W:Zn is 2000:1:3. An exoergic polymerization is accepted and the following parameter is suitable about it. 80 degrees C -- setting -- tgel=33 second;t100 (degree-C) =48 second;t180 (degree-C) =51 second;tcure=68 second;Tmax=226 degree-C; swelling (%) =321.0; residual DCPD(%) =0.14.

[0062] an example 29 -- in this example, the effectiveness of rate modification by addition of a rate modifier pyridine is measured in a 10 unciae pop bottle using the tungsten-imide compound catalyst (namely, W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄) and diethylaluminium chloride ("aluminum") activator (1.8 in toluene M) of the example 2 in DCPD. W(NPh) (OCCH₃)₃ 34 [0.412g] is dissolved in 100ml DCPD, and the solution of a tungsten-imide compound has been built to 1000:1 (DCPD:W). aluminum (1.22ml) is added and prepared to 50ml DCPD which contains a 0.18ml pyridine (py) for an activator solution. A 1Eq [per aluminum] pyridine is used for this combination. The overall reaction stoichiometry which mixes two components and is realized is 2000:1:3:3 (DCPD:W:aluminum:py). The suitable information on the DCPD polymerization by W(NPh) (OC₃ (CH₃))₄/aluminum.py is shown by the following parameter. 30 degrees C -- setting -- tgel=5 second;t100 (degree-C) =96 second;tcure=140 second;Tmax=199 degree-C; swelling (%) =164.7; residual DCPD(%) =0.85. 80 degrees C -- setting -- tgel=3 second;t100 (degree-C) =19 second;tcure=31 second;Tmax=197 degree-C; swelling (%) =196.7; residual DCPD(%) =0.57.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-345817

(43) 公開日 平成5年(1993)12月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/06	N L H	8215-4 J		
C 0 8 F 4/69	M F H	9053-4 J		
32/08	M N V	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平4-252394

(22) 出願日 平成4年(1992)9月22日

(31) 優先権主張番号 7 6 4 6 5 7

(32) 優先日 1991年9月24日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 391001653

ハーキュリーズ・インコーポレイテッド
HERCULES INCORPORATED

アメリカ合衆国デラウェア州 (19894-0001) ウィルミントン、ハーキュリーズプラザ (番地なし)

(72) 発明者 アンドルー・ベル

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19390、ウエストグロウプ、ワージントンドライブ10

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 シクロオレフィンの開環メタセシス重合用タングステン-イミド触媒

(57) 【要約】

【目的】 本発明はメタセシス重合性多環式シクロオレフィンの重合のための2成分触媒系に関する。

【構成】 この触媒系は (a) 式 $W(NR^1)X_{4-x}(OR_2)_x \cdot Ly$ (式中 $x=0, 1, 2, 3$ 又は 4 ; $y=0$ 又は 1 ; R^1 と R^2 はアルキル、フェニル、フェニル置換フェニルおよびフェニルアルキル若しくはアルキル、フェニル、フェニル置換フェニルおよびフェニルアルキル基のハロゲン置換誘導体であり; $X=Br$ 又は Cl ; ここでアルキルは1~8つの炭素原子を持ち、フェニル置換フェニルは12~18の炭素原子を持ち、そしてフェニルアルキル基は7~20の炭素原子を持ち; そして L はドナー配位子である) のタングステン-イミド化合物; 及び (b) 活性剤化合物からなる。この触媒系は残留単量体が低水準の熱硬化性樹脂成形物品の製造に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つのひずみをうけた環非共役多環式シクロオレフィン単量体の重合のためのタングステン化合物と活性剤とからなる触媒組成物において、タングステン化合物が式 $W(NR^1)_xX_{4-x}(OR^2)_y \cdot L$ のタングステン-イミド化合物であって、式中 $x=0, 1, 2, 3$ 又は 4 ; $y=0$ 又は 1 ; R^1 と R^2 はアルキル、フェニル、フェニル置換フェニル及びフェニルアルキル並びにアルキル、フェニル、フェニル置換フェニル及びフェニルアルキル基のハロゲン置換誘導体から選ばれ; $X=Br$ 又は Cl 及び L はドナー配位子であり; 前記アルキル基は $1 \sim 8$ つの炭素原子を含み; 前記フェニル置換フェニル基は $12 \sim 18$ の炭素原子を含み、そして前記フェニルアルキル基は $7 \sim 20$ の炭素原子を含むことを特徴とする触媒組成物。

【請求項2】 さらに、ドナー配位子がジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ピリジン、ピラジン及びキヌクリジンから選ばれることを特徴とする請求項1記載の触媒組成物。

【請求項3】 さらに、少なくとも1つのルイス塩基安定剤化合物により特徴付けられる請求項1又は2のいずれか一項記載の触媒組成物。

【請求項4】 さらに、安定剤がジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、モノフェノール、ビスフェノール、ポリフェノール及びp-クレゾールとジシクロペンタジエンとのブチル化反応生成物及びそれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項3記載の触媒組成物。

【請求項5】 さらに、ピリジン、ピラジン、トリブチルホスファイト、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、エチルジフェニルホスホナイト、トリフェニルホスファイト、トリイソプロピルホスフィン、トリメチルホスファイト、トリ-tert-ブチルホスフィン、ジエチルフェニルホスホナイト、及びトリベンジルホスフィンから選ばれる少なくとも1つの速度調節剤により特徴付けられる請求項1～4のいずれか一項記載の触媒組成物。

【請求項6】 さらに、活性剤がトリ-n-ブチルスズヒドريدであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項記載の触媒組成物。

【請求項7】 さらに、活性剤がトリオクチルスズヒド

リドであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項記載の触媒組成物。

【請求項8】 さらに、タングステン-イミド化合物が式 $W(NPh)(OC_6H_3-2,6-Cl_2)_2Cl_2$ を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項記載の触媒組成物。

【請求項9】 さらに、タングステン-イミド化合物が式 $W(NPh)(OC(CH_3)_3)_4$ を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項記載の触媒組成物。

【請求項10】 少なくとも1つのひずみをうけた環非共役多環式シクロオレフィンのメタセシス重合のための請求項1～9のいずれか一項記載の触媒組成物の使用。

【請求項11】 シクロオレフィンがジシクロペンタジエン、シクロペンタジエンの三量体、より高級のシクロペンタジエンオリゴマー、ノルボルネン、ノルボルナジエン、4-アルキリデンノルボルネン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、及び前記シクロオレフィンのアルキル置換誘導体及びそれらの混合物から選ばれることを特徴とする少なくとも1つのひずみをうけた環非共役多環式シクロオレフィンのメタセシス重合のための請求項1～9のいずれか一項記載の触媒組成物の使用。

【請求項12】 モル基準でシクロオレフィンのタングステン-イミド化合物に対する比率が $500:1$ から $15,000:1$ までであり、そしてタングステン-イミド化合物の活性剤に対する比率が $1:1$ から $1:8$ までであることを特徴とする少なくとも1つのひずみをうけた環非共役多環式シクロオレフィンのメタセシス重合のための請求項1～9のいずれか一項記載の触媒組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は多環式シクロオレフィン特にジシクロペンタジエンの開環メタセシス重合のための触媒系に関する。

【0002】 最近の刊行物はタングステン及びモリブデンイミド-アルキリデン錯体例えば $M(NAr)(CHR)(OR)_2$ ($M=Mo$ 又は W) が、結果として線状重合体及びポリアセチレンを生成する開環メタセシス触媒反応として使用できることを開示している。これらの場合、 $M(NAr)(CHR)(OR)_2$ 種は極めて活性の高い触媒として注目される。Schrock等は J. Am. Chem. Soc. 110, 1423 (1988) で幾つかの化学量論的タングステン錯体 $W(OR')_2(=CHR')(NAr')$ を記述しており、前記式中 OR' はアルコキシド (例えば $OCMe_3$)、チオフェニルアルキル (例えば $SC_6H_3-2,6-i-Pr_2$)、フェノキシド (例えば $OC_6H_3-2,6-i-Pr_2$)、フルオロアルコキシド (例えば $OC(OF_3)_3$) から選ばれ、そして Ar' は置換された芳香族環例えば 2,6-ジイソプロピルフェニル又は 2,6-ジメチルフェニルである。タングステン-イミド-アルキ

リデン錯体の製造のためのいくつかの方法が以前に示されている。しかしながらすべてのこれらの方法は単量体に添加する前にそのようなアルキリデン錯体を別に製造するものであった。例えば、 $W(CHC(CH_3)_3)(NAr)(OC(CH_3)_3)_2$ (式中 $Ar = 2, 6$ -ジイソプロピルフェニル) の最初の製造は $W(CHC(CH_3)_3)(NAr)(dme)Cl_2$ (式中 dme はジメトキシエタンである) を 2 当量のリチウム-tert-ブトキシドと反応させることにより達成された。 $W(CHC(CH_3)_3)(NAr)(dme)Cl_2$ は Schaverian 等が Journal et the American Chemical Society, 1986, 108, 2771~2773 に記述した 5 段階反応により製造した。

【0003】これまでの錯体は例えば反応射出成形 (RIM) におけるような 2 (又はそれ以上) 成分系を使用する重合体合成には使用されなかった。

【0004】少なくとも 1 つのひずみをうけた環非共役多環式シクロオレフィン単量体 (Strained ring nonconjugated polycyclic cycloolefin monomer) の重合のためのタングステン化合物と活性剤とからなる本発明の触媒組成物は、タングステン化合物が式 $W(NR^1)_x(OR^2)_{4-x} \cdot L_y$ のタングステニイミド化合物であって、式中 $x = 0, 1, 2, 3$ 又は 4; $y = 0$ 又は 1; R^1 と R^2 はアルキル、フェニル、フェニル置換フェニル若しくはフェニルアルキル又はアルキル、フェニル、フェニル置換フェニル若しくはフェニルアルキル基のハロゲン置換誘導体から選ばれ; $X = Br$ 又は Cl 及び L はドナー配位子であり; 前記アルキル基は 1~8 つの炭素原子を含み; 前記フェニル置換フェニル基は 12~18 の炭素原子を含み、そして前記フェニルアルキル基は 7~20 の炭素原子を含むことを特徴とする。

【0005】本発明のタングステニイミドアルキリデンはひずみをうけた環多環式シクロオレフィンを、残留単量体が極めて低水準になるまで重合させる触媒組成物を得るため使用する場で製造することができる。

【0006】メタセシス重合性のひずみをうけた環非共役多環式シクロオレフィン例えばジシクロペンタジエン (DCPD)、シクロペンタジエンの三量体、より高級のシクロペンタジエンオリゴマー、ノルボルネン、ノルボルナジエン、4-アルキリデンノルボルネン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、及び前記シクロオレフィンのアルキル置換誘導体及びそれらの混合物は、本発明のタングステニイミド化合物を使用することにより塊状重合で重合体を高収率で得ることができる。これらのタングステニイミド化合物はひずみをうけたシクロオレフィンの溶液重合にも使用することができる。好ましい環式単量体はジシクロペンタジエン (DCPD) であるか又はジシクロペンタジエンと他のひずみをうけた環炭化水素とのどちらかの単量体が 1~99 モル%の、好ましくはジシクロペンタジエンが 75~99 モル%の比率の混合物である。

【0007】本発明のタングステニイミド化合物に使用するアルキル基の典型的な例はメチル、エチル、イソプロピル、ヘキシル、tert-ブチル及びtert-オクチル基である。フェニル置換フェニル基の典型的な例は 2, 6-ジフェニルフェニレン及び 2-フェニルフェニレン基である。フェニルアルキル基の典型的な例はトリル、ベンジル、トリルフェニルメチル、2, 6-ジヘプチルフェニル、2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル及び 2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル基である。アルキル基のハロゲン置換誘導体の典型的な例はトリフルオロ-tert-ブチルすなわち $(CF_3)(CH_3)_2C$ 、ヘキサプロモ-tert-ブチルすなわち $(CBr_3)_2(CH_3)C$ 、ペルフルオロ-tert-ブチル、トリクロロメチル及びヘキサクロロイソプロピルすなわち $(CCl_3)_2C$ である。ハロゲン置換フェニル基の典型的な例はペンタフルオロフェニル、2, 6-ジクロロフェニル、2, 6-ジプロモフェニル及び 4-ヨードフェニル基である。ハロゲン置換フェニル置換フェニル基の典型的な例は 2, 6-ジ- (6-クロロフェニル) フェニレン及び 2, 6-ジ- (2, 6-ジフルオロフェニル) フェニレンである。ハロゲン置換フェニルアルキル基の典型的な例はビス-トリフルオロメチルトリフルオロメチルトリル、4-クロロ-2, 6-ジメチルフェニル及び 2, 6-ジ- (トリプロモメチル) フェニルである。典型的なドナー配位子はジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ピリジン、ピラジン及びキヌクリジンである。

【0008】上の式のフェニル環は 2, 3 又は 4 位でモノ置換されることができる。ジ置換フェニル環においては、置換基は 2, 6; 2, 5; 2, 4; 又は 2, 3 位又は 3, 4; 3, 5; 又は 3, 6 位であることができる。置換基は同じか又は異なる基であることができる。トリ置換フェニル環においては、置換基は 2, 3, 4; 2, 3, 5; 2, 3, 6; 3, 4, 5; 及び 2, 4, 5 位であることができる。フェニル環の 2 つのテトラ置換構造は 2, 3, 4, 5 又は 2, 3, 4, 6 位に置換基を持ち、この場合置換基は同じか又は異なることができる。

【0009】種々の活性剤化合物は上述のタングステニイミド化合物と一緒に作用させてひずみをうけた環多環式シクロオレフィンを重合させるために使用することができる。2 つ又はそれより多い活性剤化合物の混合物はある条件下で単一の活性剤化合物より一層望ましい重合条件及び一層望ましい重合体特性をつくりだすことができる。しかしながら、単一の活性剤化合物で十分である。本発明の実施に使用することができる適当な活性剤化合物は、例えばトリアルキルアルミニウム、ハロゲン

化ジアルキルアルミニウム、ジハロゲン化アルキルアルミニウム、ジアルキル(アルコキシ)アルミニウム、ハロゲン化アルキル(アルコキシ)アルミニウム、ジアルキル亜鉛、ジアリール亜鉛、アルキルシラン(R_1SiH_3 、 R_2SiH_2 、及び R_3SiH)、テトラアルキルスズ、トリアルキルスズヒドリド、ジアルキルスズジヒドリド、及びトリアリールスズヒドリドを含む。活性剤の特定の例はエチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、エチル- n -プロポキシアルミニウムクロリド、ジフェニル亜鉛、トリ- n -ブチルスズヒドリド、トリオクチルスズヒドリド、ジフェニルスズジヒドリド、及びトリフェニルスズヒドリドを含む。スズ活性剤が好ましい。本発明の方法における使用に適するトリアルキルスズヒドリドの中では、トリ- n -ブチルスズヒドリド及びトリオクチルスズヒドリドが最も好ましい。

【0010】ジシクロペンタジエン単量体は高純度の物すなわち2%より少ない不純物を含むそれが好ましい。本発明の実施に使用する他の単量体又はモノマーはほぼこの程度の純度であるべきである。しかしながら、本発明の重合原料組成物は適当なタングステン触媒化合物、活性剤化合物及び他の成分を使用する場合、より低い純度のジシクロペンタジエンを重合させることができると考えられる。

【0011】触媒系の2つの部分(すなわちタングステン-イミド化合物と活性剤)を一緒にする場合、生ずるシクロオレフィン(例えばDCPD)のタングステン-イミド化合物に体する比率はモル基準で500:1から15,000:1まで、好ましくは2,000:1であり、そしてタングステン-イミド化合物対活性剤のモル比は1:1から1:8までとすることができる。一般に重合は塊状で起こるが、触媒部分を少量の溶媒例えばトルエンに溶解することができる。しかしながらDCPDを溶媒として使用するのが好ましい、液体のトリ- n -ブチルスズヒドリドを活性剤化合物として使用する場合はトリ- n -ブチルスズヒドリドはDCPDに容易に溶解するので溶媒を添加する必要がない。DCPDの重合の好ましい方法はタングステン-イミド化合物の流れを活性剤成分の流れと接触させることであり、この場合少なくとも一方の流れは単量体を含む。例えばタングステン-イミド化合物をDCPDに溶解しそして活性剤をDCPD又は他の溶媒に溶解するか、又は溶媒を全く使用しないで活性剤を使用することが可能である。通常タングステン-イミド化合物と活性剤の両方をはじめに、流れの混合物とする前にDCPDの別々の流れに溶解させる。流れが互いに接触して混合物になった後で得られる混合物は型に注入されるか射出され、そしてそこで重合が起きる。重合は発熱性であるが、型を50°~100°Cに加熱するのが好ましい。タングステン-イミド化合物

物はもしもDCPDが数ppm又はそれより少ない僅かな量の水分しか含有しない条件ではしばらくの間DCPD中に保存することができる。活性剤化合物例えばトリアルキルスズヒドリドはDCPD中に長期間保存可能であり、そしてタングステン-イミド化合物より相対的に高い濃度の水分にその反応性を失うことなく耐えることができる。

【0012】単量体及び活性剤の組合せを別々に貯蔵しながら単量体及びタングステン-イミド化合物を一緒に長期間貯蔵する場合、安定剤が必要となることがある。タングステン-イミド化合物の高純度DCPD中における安定性を維持しそしてその溶解性を助けるため、安定化及び可溶化用化合物を溶液に添加することが必要であることが示された。安定剤の添加は本発明実施の絶対的な要件ではない。典型的な安定剤化合物はルイス塩基例えばジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、モノフェノール例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブチルフェノール、ビスフェノール例えば2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ブチルフェノール)；4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)；2,2'-エチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)；2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-(1-メチレンビス(4-エチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール)；4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)；4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)；4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)；1,1'-チオビス(2-ナフトール)；2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)；2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシル)フェノール)；ポリフェノール例えば1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン；p-クレゾールとジシクロペンタジエンとのブチル化反応生成物を含む。その他に上記安定剤化合物の混合物例えば2-メトキシエチルエーテル及び1つ又は複数のフェノールの混合物も本発明の実施に使用することができる。

【0013】速度調節剤をタングステン又は活性剤化合物に添加することもできる。速度調節剤は重合工程が遅くなりすぎることを防ぎ、触媒成分を適切に混合させ、そして型が完全に満たされるようにする。本発明に有用な速度調節剤化合物は米国特許第4,727,125号、

同第4,883,849号及び同第4,933,402号に記述されているようにこの目的に使用する種々の窒素又はリン化合物を含む。好ましい速度調節剤はピリジン；ピラジン；トリブチルホスファイト $((\text{BuO})_3\text{P})$ ；トリエチルホスフィン (PEt_3) ；トリブチルホスフィン (PBu_3) ；トリシクロヘキシルホスフィン (PCy_3) ；トリフェニルホスフィン (PPh_3) ；メチルジフェニルホスフィン (PMePh_2) ；ジメチルフェニルホスフィン (PMe_2Ph) ；トリエチルホスファイト $(\text{P}(\text{OEt})_3)$ ；トリイソプロピルホスファイト $(\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3)$ ；エチルジフェニルホスホナイト $(\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2)$ ；トリフェニルホスファイト $(\text{P}(\text{OPh})_3)$ ；トリイソプロピルホスフィン $(\text{P}-i\text{-Pr}_3)$ ；トリメチルホスファイト $(\text{P}(\text{OMe})_3)$ ；トリ-tert-ブチルホスフィン (P-tert-Bu_3) ；ジエチルフェニルホスホナイト $(\text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph})$ ；及びトリベンジルホスフィン $(\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3)$ を含む。安定剤及び速度調節剤は低純度ジシクロペンタジエン単量体を使用する場合必要でないことがある。種々の任意の成分を重合の間反応混合物に存在させることができる。溶媒、エラストマー、発泡剤 (blowing agents)、充填剤、色素、抗酸化剤、光安定剤、可塑剤、泡立て剤 (foaming agents)、補強剤、及び重合体改質剤のような添加物を所望の特性を得るために添加することができる。本発明のある態様においては、反応体の流れに可溶性の予備成形したエラストマーを重合体の衝撃強さを増加させるためにメタセシス触媒系に添加することができる。エラストマーは反応体の流れのどちらか又は両方に、単量体の重量に基づいて3~15重量%量で溶解させる。エラストマーの具体例は天然ゴム、ブチルゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンシリブロックゴム、ランダムスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソブレン-スチレンシリブロックゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル及びニトリルゴムを含む。種々の極性エラストマーも使用することができる。使用するエラストマーの量はその分子量により決定され、そして生ずる反応体の流れの粘度により制限される。エラストマーを含む流れは混合ができないほど粘稠であってはならない。エラストマーは流れのどちらか一方又は両方に溶解することができるが、両方に溶解するのが望ましい。これらの成分は、1つ又は複数の反応混合物の流れの成分として、液体として又は単量体中の溶液として反応に最も都合よく添加される。

【0014】次の実施例において、幾つかのタングステン-イミド化合物は市販のタングステンオキシテトラクロリド (WOCl_4) を使用して製造される。ある製造法においては、 WOCl_4 はタングステンヘキサクロリド (WCl_6) をヘキサメチルジシロキサン $(\text{Me}_3\text{Si}$

$\text{OSiMe}_3)$ と次のように反応させてつくられる。ヘキサメチルジシロキサン (HMDS) の溶液 (10.72 ml, 0.0483 モル) をトルエン (50 ml) に溶解し、そして隔壁及び針をつけたストップコックを備えるガラスカラムに入れる。この溶液を500 mlの丸底フラスコ中で攪拌する WCl_6 (20グラム、0.0504 モル) のトルエン (250 ml) 溶液に滴下する。添加完了後カラムを除き、そして反応混合物を窒素下で一晩攪拌する。褐色溶液を乾燥ボックス中で濾過してある量のオレンジ色 WCl_4 粗物質 (14.6 g; 収率84%) を得る。この粗物質を100℃の減圧下で3段階で昇華させて明るいオレンジ色結晶 WOCl_4 (13.7 g; 収率79%) を得る。フェニルイソシアネート及び2,6-ジイソプロピルフェニルイソシアネートを使用する実施例においては、それらをはじめに4 Å分子ふるいで乾燥し、そして使用前窒素でスパージした。2-メトキシエチルエーテル及び/又は速度調節剤例えばトリブチルホスファイトを使用する場合も適当な分子ふるいで乾燥し、そして使用前乾燥窒素でスパージした。

【0015】すべての作業はVacuum Atmospheres Dri-Lab (アルゴンガスで不活性化) 中又は他の公知の方法により乾燥窒素ガス下又は真空中で実行された。すべての溶媒移送は不活性雰囲気を維持するためカニューレ又は注射器技法により実行しなければならない。

【0016】重合実験が行なわれる実施例においては次の一般的方法に従う。すべての操作は窒素をスパージしたポップ・ボトル (pop bottles) 中又はアルゴン気体 (Vacuum Atmosphere Dri-Lab) のもと又は他の公知の方法を使用して厳密的に実行される。トリ-tert-ブチルスズヒドリド (Sure-Seal瓶に包装) は冷蔵 (0℃) 貯蔵する。トリエチルアルミニウム (Et_3Al) 、トルエン中1.9 M)、ジエチルアルミニウムクロリド (Et_2AlCl) (トルエン中1.8 M)、及びジエチル亜鉛 (Et_2Zn) 、トルエン中1.1 M) は受け入れた状態で使用する。ジシクロペンタジエン (DCPD) (98~99%) をすべてのタングステン-イミド化合物及び活性剤重合貯蔵溶液の調製に使用する。すべての液体の移送は注射器又はカニューレのいずれかにより行う。

【0017】重合は、タングステン-イミド化合物及び活性剤成分 (各々2.5 ml) を窒素をスパージした試験管と一緒に添加し、渦流ミキサー上で混合し、次いで試験管を80℃又はそれより高い油浴中又は約30℃の熱ブロック (heated block) 中に挿入して行う。ゲル化時間 ($t_{g,1}$) はタングステン-イミド化合物及びDCPD含有活性剤溶液を混合する時間からゲル形成に至るまで始発粘度を観察することにより評価する。同様に、溶液の混合物から温度が100℃ (周辺温度より高い) 又は180℃ (80℃の浴温より高い) に到達するまでの時間注目し、そして誘導時間又は硬化時間として記録する。

【0018】ゲル化及び硬化時間及び残留単量体水準を測定するほかに、膨潤値の測定を行う。膨潤値は重合体の架橋の程度の尺度であり、すなわち膨潤値が低いほど架橋の程度が高いことを示す。膨潤値測定に使用する一般的な方法は次の通りである。すなわち、5gの重合体試料をその試験管から除き（ガラスを破壊する）、そして円筒軸を横断して1~2mmの厚さの薄片に注意深くスライスする。ばりを取り除き、そして各薄片を直近のミリグラムまで秤量する。これを与えられた単量体原料ごとの各試料につき実行する。次いで試料をある量のトルエン（重合体の各グラムにつき50mlのトルエン）に入れ、還流させながら16時間（一晚）加熱し、そして冷却する。この後各試料をフラスコから除き、新しいトルエンを入れた小さい皿の中に置く。薄片を取り除き、軽く叩いて乾燥し（patted dry）、そして膨潤試料をちぎらないように注意しながら個々に秤量する。膨潤値は次式：膨潤（%）= $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$ を使用して計算し、この場合 W_1 = polyDCPD試料の始発重量、及び W_2 = 溶媒で膨潤したpolyDCPD試料の重量である。膨潤は重合体の架橋の程度の尺度であるから低い値が好ましい。

【0019】実施例1

式 $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ （式中“Ph”はフェニルである）のタングステン-イミド化合物を次のように製造する。ある量の WOC_4 （5. g ; 1.46×10^{-2} モル）を磁気攪拌棒と一緒に250ml丸底フラスコに入れる。タングステンオキシテトラクロリドにオクタン（100ml）とフェニルイソシアネート（1.6ml ; 1.47×10^{-2} モル）を添加する。この反応混合物を致時間還流させながら攪拌する。フラスコを乾燥ボックスに入れ、そこで固体を濾過して得、少量のペンタンで洗浄する。得られる緑色の粉末を最小量のジエチルエーテル（70ml）に溶解する。緑色の溶液を濾過し、得られる濾液を保存する。エーテル溶液から溶媒を除くと大きな暗緑色塊状の沈積物が得られる。この物質に10mlのジエチルエーテルを添加して化合物をフラスコから回収することができる。濾過により集めた固体を濾過し、そして真空中で短時間乾燥する。 $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ の全収得量は5.81グラム（81%）である。

【0020】実施例2

式 $W(NPh)(OC(CH_3)_3)_4$ のタングステン-イミド化合物を次のように製造する。ある量の実施例1により製造した $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ （3.17g ; 6.46×10^{-3} モル）を磁気攪拌棒を有する250ml丸底フラスコに入れ、次いで容器を密封する。ジエチルエーテル（100ml）を $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ にカニユーレで添加し、そして緑色溶液をアセトン-氷浴中で0℃に冷却する。ある量のリチウム-tert-ブトキシド（2.07g ; 25.9×10^{-3} モル）を

反応容器に入れ、そして100mlのジエチルエーテルに溶解する。リチウム-tert-ブトキシド-ジエチルエーテル溶液をタングステン-イミド化合物を含む反応容器にゆっくりカニユーレで移すと溶液は直ちに淡黄色に変化する。混合物を一晚攪拌した後、別の100mlのジエチルエーテルを反応フラスコに添加し、そして溶液を短時間攪拌してすべての所望の化合物を確実に溶解する。反応中に生成した塩化リチウム塩を溶液から沈降させ、そして黄色の上清を他の容器にカニユーレで移送する。ジエチルエーテルを除くと淡い緑がかった黄色の錯体 $W(NPh)(OC(CH_3)_3)_4$ が得られる。残留する塩を乾燥ボックスに入れ、そしてペンタン（100ml）で洗浄する。この溶液を濾過し、そして得られる淡黄色濾液を減圧下で蒸発して黄色固体を得る。得られる2つの黄色固体を合併し、30mlのペンタンと共に攪拌し、そして濾過する。濾液を小さい丸底フラスコに移し、噴霧乾燥する。 $W(NPh)(OC(CH_3)_3)_4$ の収得量は3.50グラム（96%）である。

【0021】実施例3

この実施例においては、タングステン-イミド化合物前駆物質及び活性剤の混合物を実施例1のタングステン-イミド化合物とジエチルアルミニウムクロリドを使用して製造する。DCPD中 $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ の貯蔵溶液を1000:1（100ml:0.357g）、DCPD: $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ の比率で調製する。DCPD:ジエチルアルミニウムクロリドの比率は1000:3（50ml:トルエン中1.9Mの $(CH_3CH_2)_2AlCl$ 溶液の1.22ml）である。上記成分の各々を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終の反応物は2000:1:3（DCPD:W:活性剤）である。試験管重合は2.5mlの各成分を混合し、そして温度を室温に維持するか又は試験管を直接油浴に入れて実行する。 $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2 / (CH_3CH_2)_2AlCl$ を使用するDCPD重合の適当な細目は次の通りである。30℃において $t_{gel} = 5$ 秒 ; $t_{100} (^\circ C) = 28$ 秒 ; $t_{cure} = 33$ 秒 ; $T_{gel} = 147^\circ C$ 。80℃において $t_{gel} = 5$ 秒 ; $t_{cure} = 29$ 秒 ; $T_{gel} = 142^\circ C$; 膨潤（%）= 74.6 ; 残留DCPD（%）= 18.4。

【0022】実施例4

この実施例においては、タングステン-イミド化合物と活性剤の混合物を実施例1のタングステン-イミド化合物とトリ-n-ブチルスズヒドリドを使用して製造する。DCPD中 $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ の貯蔵溶液を1000:1（100ml:0.357g）、DCPD: $W(NPh)Cl_4O(CH_2CH_3)_2$ の比率で調製する。DCPD:トリ-n-ブチルスズヒドリド $((CH_3CH_2CH_2CH_2)_3SnH)$ の比率は1000:3（50ml:0.59ml）である。上記成分の各々を10オン

スのポップ・ボトルに入れて調製する。混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終の反応物は2000:1:3 (DCPD:W:活性剤)である。試験管重合は2.5mlの各成分を混合し、そして温度を室温に維持するか又は試験管を直接油浴に入れて実行する。W(NPh)Cl₄O(CH₂CH₃)₂ / (CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH を使用するDCPD重合の適当な細目は次の通りである。30℃においてt_{gel}=1秒; t₁₀₀(℃)=4秒; t_{core}=25秒; T_{max}=198℃。

【0023】実施例5

この実施例においては、タングステン-イミド化合物と活性剤の混合物を実施例1のタングステン-イミド化合物とトリ-n-ブチルスズヒドリド及び速度調節剤としてトリブチルホスファイト (TBP) を使用して製造する。DCPD中W(NPh)Cl₄O(CH₂CH₃)₂の貯蔵溶液を1000:1 (100ml:0.357g)、DCPD:W(NPh)Cl₄O(CH₂CH₃)₂の比率で調製する。DCPD:トリ-n-ブチルスズヒドリド:トリブチルホスファイトの比率は1000:3:3 (50ml:0.59ml:0.60ml)である。上記成分の各々を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終の反応物比は2000:1:3:3 (DCPD:W:活性剤:TBP)である。試験管重合は2.5mlの各成分を混合し、そして温度を室温に維持するか又は試験管を直接油浴に入れて実行する。W(NPh)Cl₄O(CH₂CH₃)₂ / (CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH/TBPを使用するDCPD重合の適当な細目は次の通りである。30℃においてt_{gel}=30秒; t₁₀₀(℃)=125秒; t_{core}=154秒; T_{max}=196℃; 膨潤(%)=151.7; 残留DCPD(%)=1.02。80℃においてt_{gel}=14秒; t₁₀₀(℃)=23秒; t_{core}=49秒; T_{max}=210℃; 膨潤(%)=140.3; 残留DCPD(%)=3.23。

【0024】実施例6

この実施例においては、タングステン-イミド化合物と活性剤の混合物を実施例2のタングステン-イミド化合物とジエチルアルミニウムクロリドを使用して製造する。DCPD中W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄の貯蔵溶液を1000:1 (100ml:0.357g)、DCPD:W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄の比率で調製する。DCPD:ジエチルアルミニウムクロリドの比率は1000:3 (50ml:1.22ml)である。上記成分の各々を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終の反応物比は2000:1:3 (DCPD:W:活性剤)である。試験管重合は2.5mlの各成分を混合し、そして温度を室温に維持するか又は試験管を直接油浴に入れて実行する。W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄ / (CH₃CH₂)₂AlClを使用するDCPD重合の適当な細目は次の通

りである。30℃においてt_{gel}=6秒; t₁₀₀(℃)=23秒; t₁₀₀(℃)=29秒; t_{core}=44秒; T_{max}=202℃; 膨潤(%)=157.5; 残留DCPD(%)=0.38。80℃においてt_{gel}=4秒; t₁₀₀(℃)=19秒; t₁₀₀(℃)=23秒; t_{core}=39秒; T_{max}=210℃; 膨潤(%)=194.4; 残留DCPD(%)=0.41。

【0025】実施例7

この実施例においては、タングステン-イミド化合物と活性剤の混合物を実施例2のタングステン-イミド化合物とジエチルアルミニウムクロリド及び速度調節剤として2,6-ジメチルピリジンを使用して製造する。DCPD中W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄の貯蔵溶液を1000:1 (100ml:0.357g)、DCPD:W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄の比率で調製する。DCPD:ジエチルアルミニウムクロリド:2,6-ジメチルピリジンの比率は1000:3:3 (50ml:1.22ml:0.26ml)である。上記成分の各々を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終の反応物比は2000:1:3:3 (DCPD:W:活性剤:速度調節剤)である。試験管重合は2.5mlの各成分を混合し、そして温度を室温に維持するか又は試験管を直接油浴に入れて実行する。W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄ / (CH₃CH₂)₂AlCl / 2,6-ジメチルピリジンを使用するDCPD重合の適当な細目は次の通りである。30℃においてt_{gel}=3秒; t₁₀₀(℃)=65秒; t₁₀₀(℃)=116秒; t_{core}=129秒; T_{max}=191℃; 膨潤(%)=213.2; 残留DCPD(%)=0.61。80℃においてt_{gel}=3秒; t₁₀₀(℃)=52秒; t₁₀₀(℃)=56秒; t_{core}=69秒; T_{max}=215℃; 膨潤(%)=206.9; 残留DCPD(%)=0.94。

【0026】実施例8

この実施例においては、タングステン-イミド化合物と活性剤の混合物を実施例2のタングステン-イミド化合物とジエチルアルミニウムクロリドを使用して製造する。DCPD中W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄の貯蔵溶液を1000:1 (100ml:0.357g)、DCPD:W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄の比率で調製する。DCPD:ジエチルアルミニウムクロリド:トリブチルホスファイトの比率は1000:3:3 (50ml:1.22ml:0.60ml)である。上記成分の各々を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終の反応物比は2000:1:3:3 (DCPD:W:活性剤:速度調節剤)である。試験管重合は2.5mlの各成分を混合し、そして温度を室温に維持するか又は試験管を直接油浴に入れて実行する。W(NPh)(OC(CH₃)₃)₄ / (CH₃CH₂)₂AlCl / TBPを使用するDCPD重合の適当な細目は次の通りである。30℃においてt_{gel}=95

秒; $t_{100}(^{\circ}\text{C})=266$ 秒; $t_{180}(^{\circ}\text{C})=306$ 秒; $t_{\text{cur}}=295$ 秒; $T_{\text{max}}=188^{\circ}\text{C}$; 膨潤(%)=184.8; 残留DCPD(%)=0.69。80℃において $t_{\text{gel}}=21$ 秒; $t_{100}(^{\circ}\text{C})=45$ 秒; $t_{180}(^{\circ}\text{C})=49$ 秒; $t_{\text{cur}}=63$ 秒; $T_{\text{max}}=215^{\circ}\text{C}$; 膨潤(%)=177.3; 残留DCPD(%)=1.06。

【0027】実施例9

化合物W(NPh)Cl₂(OC₆H₃-2,6-((CH₃)₂CH)₂CH)₂を実施例1及び2の方法と同様の仕方で製造する。W(NPh)Cl₂O(CH₃CH₂)₂をジエチルエーテル中で前もって必要な量のリチウム・2,6-ジイソプロピルフェノキシド(LiOC₆H₃-2,6-((CH₃)₂CH)₂CH)₂と反応させる。

【0028】実施例10

化合物W(NPh)(OC₆H₃-2,6-Cl₂)₂Cl₂を実施例1及び2の方法と同様の仕方で製造する。W(NPh)Cl₂O(CH₃CH₂)₂をジエチルエーテル中で前もって必要な量のリチウム・2,6-ジイソプロピルフェノキシド(LiOC₆H₃-2,6-((CH₃)₂CH)₂CH)₂と反*

反 応 比

DCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:
TBP

2000:1:3:3

【0032】混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終反応比はDCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:3:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。31℃において $t_{\text{gel}}=62$ 秒; $t_{100}(^{\circ}\text{C})=147$ 秒; $t_{\text{cur}}=166$ 秒; $T_{\text{max}}=200^{\circ}\text{C}$; 膨潤(%)=162.8; 残留DCPD(%)=0.19。80℃において $t_{\text{gel}}=18$ 秒; $t_{100}(^{\circ}\text{C})=46$ 秒; $t_{\text{cur}}=64$ 秒; $T_{\text{max}}=223^{\circ}\text{C}$; 膨潤(%)=164.0; 残留DCPD(%)=0.57。

反 応 比

DCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH

2000:1:3

【0035】混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終反応比はDCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH=2000:1:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。31℃において $t_{\text{gel}}=18$ 秒; $t_{100}(^{\circ}\text{C})=63$ 秒; $t_{\text{cur}}=97$ 秒; $T_{\text{max}}=193^{\circ}\text{C}$; 膨潤(%)=

*応させる。

【0029】実施例11

化合物W(NC₆H₃-2,6-((CH₃)₂CH)₂(OC(C₆H₃)₃)₂Cl・テトラヒドロフランを実施例1及び2の方法と同様の仕方で製造する。W(NPh)Cl₂O(CH₃CH₂)₂をテトラヒドロフラン中で前もって必要な量のリチウム・tert-ブトキシド(LiOC(CH₃)₃)と反応させる。

【0030】実施例12

10 タングステン-イミド化合物貯蔵溶液を、実施例9のW(NPh)Cl₂(OC₆H₃-2,6-((CH₃)₂CH)₂、及びDCPDの適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。活性剤の貯蔵溶液を、(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH及びトリブチルホスファイト(TBP)の適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。次の表に使用する材料の量を示す。

【0031】

【表1】

A 成 分

DCPD:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:
TBP

1000:3:3

100ml:0.59ml:0.60ml

B成分

DCPD:W

1000:1

100ml:0.51g

※【0033】実施例13

30 タングステン-イミド化合物貯蔵溶液を、実施例9のW(NPh)Cl₂(OC₆H₃-2,6-((CH₃)₂CH)₂及びDCPDの適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。活性剤の貯蔵溶液を、(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnHの適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。次の表2に使用する材料の量を示す。

【0034】

【表2】

A 成 分

DCPD:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH

1000:3

100ml:0.59ml

B成分

DCPD:W

1000:1

100ml:0.51g

178.5; 残留DCPD(%)=0.12。80℃において $t_{\text{gel}}=11$ 秒; $t_{100}(^{\circ}\text{C})=60$ 秒; $T_{\text{max}}=218^{\circ}\text{C}$; 膨潤(%)=191.0; 残留DCPD(%)=0.51。

【0036】実施例14

50 タングステン-イミド化合物貯蔵溶液を、実施例10の

(9)

特開平5-345817

15

16

W(NPh)Cl₂(OC₆H₅-2,6-Cl₂)₂、DCPD、及び2-メトキシエチルエーテル(DG)の適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。(C₆H₅CH₂CH₂CH₂)₃SnH及びトリブチルホスファイト(TBP)の適当量を10オンスのポップ・ボトルに*

*入れて活性剤の貯蔵溶液を調製する。次の表3に使用する材料の量を示す。

【0037】

【表3】

反 応 比	A 成 分	B 成 分
DCPD:W:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH: TBP	DCPD:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH: TBP	DCPD:V:DG
2000:1:2:3:2	1000:3:2 100ml:0.59ml:0.40ml	1000:1:2 100ml:0.491g: 0.21ml
4000:1:2:3:2	2000:3:2 100ml:0.30ml:0.20ml	2000:1:2 100ml:0.246g: 0.11ml
8000:1:2:3:2	4000:3:2 100ml:0.15ml:0.10ml	4000:1:2 100ml:0.122g: 0.05ml

【0038】混合したタングステン-イミド及び活性剤成分の最終反応比はDCPD:W:DG:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:2:3:2から8000:1:2:3:2まで変化する(表4参

照)。

【0039】

【表4】

【0040】実施例15

タングステン-イミド化合物保存溶液を、実施例10の $W(NPh)Cl_2(OC_6H_3-2,6-Cl_2)_2$ 、DCPD、及び2-メトキシエチルエーテル(DG)の適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。活性

剤の保存溶液を、 $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3SnH$ 及びTBPの適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。次の表5に使用する材料の量を示す。

【0041】

【表5】

DCPD:V:DG: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3SnH$:TBP	始発温度 (°C)	t_{gel} (秒)	$T_{100}^{\circ C}$ (秒)	$T_{180}^{\circ C}$ (秒)	T_{cure} (秒)	T_{max} (°C)	膨潤 (%)	残留 単量体 (%)
2000:1:2:3:3	30	9	50	60	74	197	143.1	0.37
2000:1:2:3:3	80	11	17	23	37	207	159.4	0.45
4000:1:2:3:3	30	11	101	108	126	197	129.4	0.44
4000:1:2:3:3	80	11	20	27	49	209	149.5	0.77
8000:1:2:3:3	30	7	172	185	201	194	124.4	0.95
8000:1:2:3:3	80	9	24	29	44	207	149.3	2.14

(10)

特開平5-345817

(11)

特開平5-345817

¹⁹ 反 応 比	A 成 分	²⁰ B 成 分
DCPD:W:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:W:DG
2000:1:2:3:3	1000:3:3 100ml:0.59ml:0.60ml	1000:1:2 100ml:0.59g:0.21ml
2000:1:2:4:3	1000:4:3 100ml:0.79ml:0.60ml	1000:1:2 100ml:0.59g:0.21ml
2000:1:2:8:3	1000:8:3 100ml:1.58ml:0.60ml	1000:1:2 100ml:0.59g:0.21ml

【0042】混合したタングステン-イミド及び活性剤
成分の最終反応比はDCPD:W:DG:(CH₃CH₂
CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:2:3:
3から8000:1:2:8:3まで変化する(表6参 照)。
【0043】
【表6】

DCPD:W:DG:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	始発温度 (°C)	t _{gel} (秒)	T 100°C (秒)	T 180°C (秒)	T _{cure} (秒)	T _{max} (°C)	膨潤 (%)	残留 単量体 (%)
2000:1:2:3:3	30	9	50	60	74	197	143.1	0.37
2000:1:2:3:3	80	11	17	23	37	207	159.4	0.45
4000:1:2:4:3	30	7	34	41	61	207	153.5	0.46
4000:1:2:4:3	80	5	14	19	32	202	191.7	0.62
8000:1:2:8:3	30	5	21	28	47	203	197.4	0.87
8000:1:2:8:3	80	5	16	22	38	202	215.6	0.88

【0044】実施例16
タングステン-イミド化合物保存溶液を、実施例10の
W(NPh)Cl₂(OC₆H₃-2,6-Cl₂)₂、DCPD、及び2-メトキシエチルエーテル(DG)の適当量
を10オンスのポップ・ボトルに入れて調製する。活性

剤の保存溶液を、(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH及び
TBPの適当量を10オンスのポップ・ボトルに入れて
調製する。次の表7に使用する材料の量を示す。

【0045】

【表7】

(13)

特開平5-345817

23 反 応 比	A 成 分	24 B 成 分
DCPD:W:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:DG: (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	DCPD:W:DG
2000:1:2:3:0	1000:3:0	1000:1:2
	100ml:0.59ml:0.00ml	100ml:0.491g:0.21ml
2000:1:2:3:1	1000:3:2	1000:1:2
	100ml:0.59ml:0.40ml	100ml:0.491g:0.21ml
2000:1:2:3:4	1000:3:4	1000:1:2
	100ml:0.59ml:0.79ml	100ml:0.491g:0.21ml
2000:1:2:3:6	1000:3:6	1000:1:2
	100ml:0.59ml:1.19ml	100ml:0.491g:0.21ml

【0046】混合したタングステン-イミド及び活性剤 20 照)。
 成分の最終反応比はDCPD:W:DG:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH:TBP=2000:1:2:3:
 0から2000:1:2:3:6まで変化する(表8参

【0047】
 【表8】

DCPD:V:DG:(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ SnH:TBP	始発温度 (°C)	t _{gel} (秒)	T _{100°C} (秒)	T _{180°C} (秒)	T _{cure} (秒)	T _{max} (°C)	残 留 ²⁵	
							膨 潤 (%)	単量体 (%)
2000:1:2:3:0	30	1	9	16	29	201	158.7	0.35
2000:1:2:3:0	80	1	7	16	28	207	158.7	0.27
2000:1:2:3:2	30	4	37	45	61	201	162.8	0.35
2000:1:2:3:2	80	4	13	20	34	205	161.7	0.38
2000:1:2:3:4	30	9	63	70	86	196	154.6	0.39
2000:1:2:3:4	80	13	15	18	36	215	172.8	0.48
2000:1:2:3:6	30	10	84	92	105	191	155.0	0.48
2000:1:2:3:6	80	12	15	21	40	214	173.0	0.60

26

【0048】実施例17

この実施例においては、ジシクロペンタジエンを実施例11で製造したW(NC₆H₅-2,6-((CH₃)₂CH)₂(OC(CH₃)₃)₂Cl)₂ THF及びトリ-n-ブチルスズヒドリド((CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH) 活性剤を使用して重合させる。タングステン-イミド化合物を含む単量体溶液を次のように調製する。すなわち、0.454g (0.000×10⁻⁴モル) を窒素を噴霧し、蓋

締めした容器に入れる。これに100mlのDCPD及び混合物を添加し、振盪してタングステン-イミド化合物を確実に溶解する。活性剤成分をある量の(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃SnH (0.59ml、2.193ミリモル) を100mlのDCPDを含む窒素噴霧し蓋締めしたポップ・ボトルに添加して同様につくる。次いで2つの成分を混合した場合達成される最終の反応比は2000:1:3 (DCPD:W:(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃

SnH)である。

【0049】2.5mlの活性剤を2.5mlの触媒前駆物質貯蔵溶液を含む噴霧した試験管内に注射器で注入し、内容物を渦流ミキサーで混合し、そして試験管を80℃に加熱する油浴中に置くとDCPDの重合が起こる。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=36$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=235$ 秒； $t_{cure}=300$ 秒； $T_{max}=176^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=118.1；残留DCPD(%)=3.03。

【0050】実施例18

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH溶液をスズ当たり3当量のトリブチルホスファイト(TBP)を含むDCPD中($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnHの混合物、すなわち100mlのDCPD中0.59ml(4.387ミリモル)の($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH及び0.60mlのTBPで置き換えることを除いて実施例17の方法に従う。従って、DCPD:W:($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH:TBPの最終反応比は2000:1:3:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=30$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=128$ 秒； $t_{cure}=178$ 秒； $T_{max}=197^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=122.3；残留DCPD(%)=4.18。

【0051】実施例19

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH溶液をDCPD中(CH_3CH_2)₂AlCl (“A1”)の混合物、すなわち100mlのDCPD中ジエチルアルミニウムクロリドの1.8Mトルエン溶液の1.22mlで置き換えることを除いて実施例17の方法に従う。従って、DCPD:W:A1の最終反応比は2000:1:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。30℃において $t_{gel}=17$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=39$ 秒； $t_{150}(^{\circ}\text{C})=42$ 秒； $t_{cure}=57$ 秒； $T_{max}=205^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=127.3；残留DCPD(%)=0.10。80℃において $t_{gel}=13$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=23$ 秒； $t_{150}(^{\circ}\text{C})=27$ 秒； $t_{cure}=43$ 秒； $T_{max}=216^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=124.4；残留DCPD(%)=0.35。

【0052】実施例20

(CH_3CH_2)₂AlCl (“A1”)溶液をアルミニウム40 当量3当量のトリブチルホスファイト(TBP)を含むDCPD中の混合物、すなわち100mlのDCPD中のジエチルアルミニウムクロリドの1.8Mトルエン溶液の1.22ml及び0.60mlのTBPで置き換えることを除いて実施例19の方法に従う。従って、DCPD:W:A1:TBPの最終反応比は2000:1:3:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=30$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=91$ 秒； $t_{150}(^{\circ}\text{C})=104$ 秒； $t_{cure}=114$ 秒； $T_{max}=206^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=11

7.5；残留DCPD(%)=1.64。

【0053】実施例21

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH溶液をDCPD中トリエチルアルミニウム((CH_3CH_2)₃Al) (“A1”)の混合物、すなわち100mlのDCPD中1.9MのA1(トルエン中)の1.16mlで置き換えることを除いて実施例17の方法に従う。従って、DCPD:W:A1の最終反応比は2000:1:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=49$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=138$ 秒； $t_{150}(^{\circ}\text{C})=168$ 秒； $t_{cure}=180$ 秒； $T_{max}=229^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=18.6；残留DCPD(%)=3.52。

【0054】実施例22

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH溶液をDCPD中ジエチル亜鉛(Zn)の混合物、すなわち100mlのDCPD中1.1Mのジエチル亜鉛(トルエン中)の2.00mlで置き換えることを除いて実施例17の方法に従う。従って、DCPD:W:Znの最終反応比は2000:1:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=36$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=70$ 秒； $t_{150}(^{\circ}\text{C})=75$ 秒； $t_{cure}=90$ 秒； $T_{max}=226^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=118.4；残留DCPD(%)=1.17。

【0055】実施例23

化合物W($\text{NC}_6\text{H}_5-2,6-((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{OCCCH}_3(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2\cdot\text{THF}$)を実施例1と2で述べた方法と同様の仕方で製造する。W(NPh)Cl₂O(CH_3CH_2)₂を、テトラヒドロフラン中で前もって必要な量のリチウム・ヘキサフルオロtert-ブトキシド(L1OCCCH₃(CF₃)₂)と反応させる。

【0056】実施例24

この実施例においては、ジシクロペンタジエンを実施例23で製造したW($\text{NC}_6\text{H}_5-2,6-((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{OCCCH}_3(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2\cdot\text{THF}$)及びトリ-n-ブチルスズヒドリド(($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH)活性剤を使用して重合させる。タングステン-イミド化合物を含む単量体溶液を次のように調製する。すなわち、0.612g(0.071×10⁻⁴モル)を窒素を噴霧し、蓋締めをした容器に入れる。これに100mlのDCPD及び混合物を添加し、振盪してタングステン-イミド化合物を確実に完全に溶解する。活性剤成分をある量の($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH(0.59ml、2.193ミリモル)を100mlのDCPDを含む窒素噴霧し蓋締めをしたポップ・ボトルに添加して同様につくる。次いで2つの成分を混合した場合達成される最終の反応比は2000:1:3(DCPD:W:($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH)である。

【0057】2.5mlの活性剤を2.5mlの触媒前駆物質貯蔵溶液を含む噴霧した試験管内に注射器で注入し、内

容物を渦流ミキサーで混合し、そして試験管を80℃に加熱する油浴中に置くとDCPDの重合が起こる。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=32$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=64$ 秒； $t_{180}(^{\circ}\text{C})=73$ 秒； $t_{core}=91$ 秒； $T_{max}=218^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=143.2；残留DCPD(%)=0.24。

【0058】実施例25

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH (“Sn”) 溶液をSn当たり3当量のトリブチルホスファイト (TBP) を含むDCPD中Snの混合物、すなわち100mlのDCPD中0.59ml (4.387ミリモル) のSn及び0.60mlのTBPで置き換えることを除いて実施例24の方法に従う。従って、DCPD:W:Sn:TBPの最終反応比は2000:1:3:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=67$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=197$ 秒； $t_{180}(^{\circ}\text{C})=205$ 秒； $t_{core}=221$ 秒； $T_{max}=230^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=153.5；残留DCPD(%)=0.45。

【0059】実施例26

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH溶液をDCPD中(H_3CH_2)₂AlCl (“Al”) の混合物、すなわち100mlのDCPD中ジエチルアルミニウムクロリドの1.8Mトルエン溶液の1.22mlで置き換えることを除いて実施例24の方法に従う。従って、DCPD:W:Alの最終反応比は2000:1:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。30℃において $t_{gel}=50$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=127$ 秒； $t_{180}(^{\circ}\text{C})=137$ 秒； $t_{core}=150$ 秒； $T_{max}=199^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=118.0；残留DCPD(%)=0.40。80℃において $t_{gel}=16$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=33$ 秒； $t_{180}(^{\circ}\text{C})=39$ 秒； $t_{core}=52$ 秒； $T_{max}=211^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=135.2；残留DCPD(%)=0.25。

【0060】実施例27

(CH_3CH_2)₂AlCl (“Al”) 溶液をアルミニウム当たり3当量のトリブチルホスファイト (TBP) を含むDCPD中Alの混合物、すなわち100mlのDCPD中ジエチルアルミニウムクロリドの1.8Mトルエン溶液の1.22ml及び0.60mlのTBPで置き換える

ことを除いて実施例26の方法に従う。従って、DCPD:W:Al:TBPの最終反応比は2000:1:3:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=47$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=113$ 秒； $t_{180}(^{\circ}\text{C})=118$ 秒； $t_{core}=131$ 秒； $T_{max}=241^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=14.9；残留DCPD(%)=0.23。

【0061】実施例28

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)₃SnH溶液をDCPD中ジエチル亜鉛 (“Zn”) の混合物、すなわち100mlのDCPD中そのトルエン溶液で置き換えることを除いて実施例24の方法に従う。従って、DCPD:W:Znの最終反応比は2000:1:3である。発熱重合が認められ、それについては次のパラメーターが適切である。80℃において $t_{gel}=33$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=48$ 秒； $t_{180}(^{\circ}\text{C})=51$ 秒； $t_{core}=68$ 秒； $T_{max}=226^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=321.0；残留DCPD(%)=0.14。

【0062】実施例29

この実施例においては、速度調節剤ピリジンの添加による速度変更の効果を、10オンスのポップ・ボトルの中でDCPD中実施例2のタングステン-イミド化合物触媒 (すなわち、 $\text{W}(\text{NPh})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$) 及びジエチルアルミニウムクロリド (“Al”) 活性剤 (トルエン中1.8M) を使用して測定する。タングステン-イミド化合物の溶液を、0.412gの $\text{W}(\text{NPh})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ を100mlのDCPDに溶解して1000:1 (DCPD:W) につくり上げる。活性剤溶液を、0.18mlのピリジン (py) を含む50mlのDCPDにAl (1.22ml) を添加して調製する。Al当たり1当量のピリジンをこの配合に使用する。2成分を混合して実現される全反応化学量比は2000:1:3:3 (DCPD:W:Al:py) である。 $\text{W}(\text{NPh})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4/\text{Al.py}$ によるDCPD重合の適切な情報は次のパラメーターにより示される。30℃において $t_{gel}=5$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=96$ 秒； $t_{core}=140$ 秒； $T_{max}=199^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=164.7；残留DCPD(%)=0.85。80℃において $t_{gel}=3$ 秒； $t_{100}(^{\circ}\text{C})=19$ 秒； $t_{core}=31$ 秒； $T_{max}=197^{\circ}\text{C}$ ；膨潤(%)=196.7；残留DCPD(%)=0.57。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.